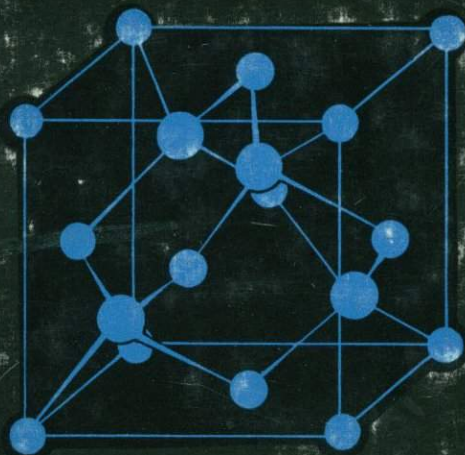


В. С. УРУСОВ



ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

548.3

В. С. УРУСОВ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

1572



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975



Энергетическая кристаллохимия. Урусов В. С., «Наука», 1975. Книга освещает фундаментальную проблему характера и энергии взаимодействия атомов в кристаллах. Дается подробный анализ классической ионной модели и таких ее понятий, как энергия решетки, радиусы атомов и ионов. Излагаются современные представления в учении об электроотрицательности элементов, методы определения реальных (эффективных) зарядов атомов, способы оценки энергии взаимодействия атомов в кристаллах (энергии атомизации). Энергетические концепции кристаллохимии применяются для решения таких вопросов современной геохимии и минералогии, как зависимость самых различных свойств кристаллов от энергии связи, соседство элементов друг к другу с позиций энергетики кислотно-основных равновесий, образование и устойчивость изоморфных смесей.

Книга рассчитана на широкий круг кристаллохимиков, химиков-неоргаников, геохимиков и минералогов.

Илл. 106, табл. 146, библи. 15, стр. 335.

Ответственный редактор

доктор химических наук Е. С. МАКАРОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современную кристаллохимию можно, до некоторой степени условно, разделить на две основные ветви — структурную и энергетическую. Такое деление соответствует двум главным проблемам, которые стоят перед этой наукой: проблеме зависимости атомного строения (структуры) кристалла от его химического состава и проблеме соотношения между энергией и свойствами кристалла и его химической конституцией. Если содержание первой ветви кристаллохимии не требует пояснений, то относительная самостоятельность второй, по-видимому, еще нуждается в аргументации. Одна из основных мыслей, которая иллюстрируется всем материалом этой книги, состоит в том, что развитие энергетической кристаллохимии сопровождается отказом от упрощенной ионной модели строения неорганического кристалла и соответствующего ей понятия энергии кристаллической решетки и переходом к более реальной картине распределения электронной плотности с заменой энергии решетки на универсальную характеристику энергии взаимодействия атомов в кристалле — энергию атомизации. Эта прогрессивная смена понятий существенно расширяет в последнее время сферу приложения методов и представлений энергетической кристаллохимии.

Хотя в какой-то мере неизбежно перекрывание этой области кристаллохимии с соответствующими разделами физики твердого тела, от которых она и ведет свое начало (вспомним классические работы М. Борна второго десятилетия нашего века), принципиально граница между ними ясна: она возникает вследствие того, что кристаллохимия рассматривает кристалл не как коллектив ядер и электронов, а как пространственную решетку, в узлах которой размещаются атомы химических элементов. Этим последним приписываются свойства «атома в кристалле» (радиусы, заряды, электроотрицательности и т. д.), а энергия кристалла определяется как энергия взаимодействия всех атомов, заполняющих его пространственную структуру.

В соответствии с общим замыслом книга состоит из трех частей, приблизительно одинаковых по объему. Первая часть посвящена в основном классической ионной теории с ее представлениями об электростатических взаимодействиях сферических ионов определенного радиуса и целочисленного заряда, обуславливающих сцепление атомов в кристаллической постройке. Изложение этой теории носит, однако, не только исторический характер. Рассматриваются также и более поздние усовершенствования ионной модели, привнесенные квантовой механикой, например, некоторые следствия теории кристаллического поля, учет многочастичных взаимодействий, квантовомеханические расчеты энергии решетки ионных кристаллов. Критический анализ вопроса о точности оценок энергии решетки, возможностей экспериментального определения этой величины, физического смысла радиусов ионов подготавливает почву для перехода к новому кругу представлений. Уже в этой части вводится понятие об энергии атомизации кристалла как альтернативной и более совершенной, чем энергия решетки, характеристике межатомного взаимодействия и ставится задача ее теоретического определения.

Пути решения, по крайней мере частичного, этой задачи намечены во второй части книги. Здесь подробно обоснована ценность таких понятий полумпирического аппарата современной теории химической связи, как орбитальные электроотрицательности, эффективные заряды атомов и описаны

способы количественной оценки характера связи, промежуточного между предельными ионным и ковалентным. Завершается часть разработкой метода полуэмпирического расчета энергий атомизации бинарных неорганических кристаллов, расчета, который лишь немного сложнее вычислений энергии решетки, но уже сейчас обладает существенно большей точностью, особенно для соединений с заметной долей ковалентности. Читатель легко заметит самое близкое родство этих новых для энергетической кристаллохимии приемов с некоторыми выводами квантовой химии. С другой стороны, они настолько сохраняют форму и черты классической ионной модели, что естественно переходят в нее в предельном случае полной ионности химической связи.

Третья часть книги содержит приложения энергетической кристаллохимии в некоторых областях неорганической химии и геохимии. Нужно подчеркнуть, что большая часть из направлений исследования, которые охватываются последними главами книги, была уже давно намечена в блестящих работах акад. А. Е. Ферсмана, который по праву должен считаться основателем энергетической кристаллохимии и геохимии. К таким направлениям относятся вопросы сродства элементов друг к другу, геохимическая классификация элементов системы Д. И. Менделеева, проблема устойчивости определенных сочетаний атомов и определенных сочетаний минералов (парагенезисы), физико-химические свойства кристаллов, проблема изоморфных замещений атомов и др. Все эти вопросы рассмотрены заново на базе новых теоретических представлений.

Следует сказать также, что название книги несколько шире ее содержания. Она рассматривает с энергетических позиций в основном неорганические кристаллы и минералы, лишь очень ограниченно касаясь класса комплексных соединений. Совершенно не попадают в сферу нашего анализа органические и металлоорганические соединения, энергетическая кристаллохимия которых хорошо разработана и освещена недавно в книге А. И. Китайгородского «Молекулярные кристаллы» (изд-во «Наука», 1971). Практически не затронуты также и вопросы взаимодействия атомов в металлах, которые традиционно рассматриваются физикой твердого тела с позиций зонной теории. С другой стороны, относительно большое внимание уделяется в книге энергетическим проблемам геохимии и минералогии.

Автор надеется, что книга будет полезной, так как в ней последовательно и систематически изложены идеи и представления, редко рассматриваемые в науке. Автор благодарен И. Ф. Кравчук за помощь, особенно в работе над материалом главы VIII «Энергия атомизации и свойства кристалла».

Часть первая



КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ
ЭНЕРГИИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

МЫ ДОЛЖНЫ ПРОВЕРЯТЬ СТАРЫЕ ИДЕИ, СТАРЫЕ ТЕОРИИ, ХОТЯ ОНИ И ПРИНАДЛЕЖАТ ПРОШЛОМУ, ИБО — ЭТО ЕДИНСТВЕННОЕ СРЕДСТВО ПОНЯТЬ ЗНАЧИТЕЛЬНОСТЬ НОВЫХ ИДЕЙ И ПРЕДЕЛЫ ИХ СПРАВЕДЛИВОСТИ.

А. Эйнштейн, Л. Инфельд.
ЭВОЛЮЦИЯ ФИЗИКИ

ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ КРИСТАЛЛА (энергии решетки и атомизации, их соотношение и границы применимости)

1. КЛАССИЧЕСКАЯ ИОННАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛА

Почти 50 лет в развитии кристаллохимии и неорганической химии связаны с широким использованием понятия энергии кристаллической решетки. Оно возникло в 10-х годах нашего века как следствие электростатических представлений о природе химической связи, сформулированных в окончательной форме Косселем в 1916 г. Благодаря работам Маделунга, Борна, Ланде и других стало возможным рассчитать энергию сцепления ионов в кристаллической решетке достаточно точно и сравнительно простым путем [1]. Эта энергия, получившая название энергии кристаллической решетки U (Gitterenergie, lattice energy), есть та энергия, которая выделяется при образовании кристалла из газа отдельных ионов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга (т. е. не взаимодействующих друг с другом), в соответствии со схемой процесса¹:



Все способы расчета энергии решетки исходят из ионной модели строения кристалла, по которой позиции кристаллической структуры заняты сферически симметричными ионами — положительными и отрицательными — и которая предполагает существование кулоновского притяжения между ними. Обобщенное выражение для энергии решетки может быть записано следующим образом:

$$U = - \frac{NAe_0^2}{R} + \varphi(R), \quad (I.2)$$

где N — число Авогадро, e_0 — заряд электрона (постоянный множитель Ne_0^2 будет для краткости в дальнейшем опускаться), R — кратчайшее межатомное расстояние в кристаллической структуре, A — так называемая константа Маделунга, $\varphi(R)$ — потенциал отталкивания и некоторые другие вклады в энергию притяжения, меньшие по величине, чем первый маделунговский член, и зависящие от R в более высокой степени. Различные приближения в расчете энергии решетки отличаются именно формой потенциала φ , что будет рассмотрено далее подробно. Константа Маделунга A суммирует все электростатические взаимодействия ионов в бесконечной кристаллической решетке и относит их к одной формульной единице и кратчайшему межатомному расстоянию R . Константа A зависит от геометрии структуры, типа формулы соединения и величин зарядов индивидуальных ионов.

Прежде чем подробно обсудить различные формы потенциала отталкивания, укажем на то, что в потенциал $\varphi(R)$ входит и относительно небольшая добавка за счет притяжения вандерваальсового типа. Лондон [2] показал, что дополнительное притяжение между двумя атомами или молекулами возникает в результате синхронизации движений электронов в их оболочках,

¹ В соответствии с направлением (I.1) U — величина отрицательная (реакция экзотермическая). Однако обычно значения U приводятся в положительной шкале.

появления мгновенных диполей, квадрупольных и т. д. Методом возмущений он нашел, что двухатомная дисперсионная энергия диполь-дипольного взаимодействия дается формулой:

$$\frac{c}{R^6} = \frac{3}{2R^6} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1 \alpha_2, \quad (I.3)$$

где ν_1 и ν_2 — некоторые характеристические энергии, мерой которых может быть $3/4$ от потенциалов ионизации соответствующих атомов, α_1 и α_2 — поляризуемости. Полная энергия диполь-дипольных взаимодействий по всему кристаллу есть

$$\frac{C}{R^6} = \frac{N}{R^6} \left(S_6 c_{+-} + S'_6 \frac{c_{++} + c_{--}}{2} \right), \quad (I.4)$$

где c_{+-} , c_{++} и c_{--} — коэффициенты при $1/R^6$ для соответствующих пар ионов, S_6 и S'_6 — так называемые решеточные суммы по всем значениям $1/(R_i/R)^6$ для различных и одинаковых ионов соответственно (R_i — расстояние между данным ионом и i -ионом, R — кратчайшее расстояние). Эти суммы для некоторых кубических решеток приведены в табл. I.1 [3].

Т а б л и ц а I.1

Коэффициенты диполь-дипольных и диполь-квадрупольных взаимодействий

Структурный тип	S_6	S'_6	S_8	S'_8
NaCl	6,5952	1,8067	6,1457	0,8002
CsCl	8,7088	3,5445	8,2007	2,1476
ZnS	4,354	0,762	4,104	0,253

Диполь-квадрупольные взаимодействия получаются из аналогичного уравнения:

$$\frac{D}{R^8} = \frac{N}{R^8} \left(S_8 d_{+-} + S'_8 \frac{d_{++} + d_{--}}{2} \right). \quad (I.5)$$

Решеточные суммы S_8 и S'_8 типа $\sum_i \frac{1}{(R_i/R)^8}$ для одинаковых и различных ионов также даны в табл. I.1, d — аналогичные c коэффициенты. Расчеты показывают, что диполь-квадрупольный член D/R^8 почти в 10 раз меньше, чем диполь-дипольный C/R^6 .

Первоначальное выражение для энергии решетки, предложенное Борном и Ланде [4], использовало предположение об обратной степенной зависимости энергии отталкивания ионов от межионного расстояния (и не учитывало силы Ван-дер-Ваальса)

$$U = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n}, \quad (I.6)$$

где B и n — параметры отталкивания.

Условие равновесия кристаллической решетки (условие минимума энергии решетки)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0 \quad (I.7)$$

позволяет исключить параметр B с помощью равенства

$$\frac{A}{R_0^2} = \frac{nB}{R_0^{n+1}}; \quad B = \frac{AR_0^{n-1}}{n} \quad (I.8)$$

и записать выражение энергии решетки для равновесного значения R_0 :

$$U_0 = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (I.9)$$

Несколько позже простой квантовомеханический анализ показал, что более правильной должна быть экспоненциальная форма энергии отталкивания, которая была введена в уравнение Борна — Майера [5]:

$$U = -\frac{A}{R} + B_1 e^{-\frac{R}{\rho}}, \quad (I.10)$$

где B_1 и ρ — новые параметры отталкивания. Снова используя условия равновесия (I.7), получаем широко известное выражение

$$U_0 = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (I.11)$$

Полное уравнение Борна — Майера

$$U = -\frac{A}{R} + B_2 e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{C}{R^6} - \frac{D}{R^8} + \frac{9}{8} m h \nu_{\max} \quad (I.12)$$

включает также диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия и нулевую энергию кристаллической решетки $\frac{9}{8} m h \nu_{\max} = \frac{9}{8} m k \Theta$ (энергию колебаний решетки при 0° K), где m — число ионов в формульной единице, h — постоянная Планка, ν_{\max} — максимальная частота колебаний решетки, k — константа Больцмана, Θ — характеристическая температура Дебая. Исключая B_2 с помощью условия равновесия (I.7), найдем

$$U_0 = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) - \frac{(R_0/\rho - 6)^2 + 6}{(R_0/\rho)^2} \left(\frac{C}{R_0^6}\right) - \frac{(R_0/\rho - 8)^2 + 8}{(R_0/\rho)^2} \left(\frac{D}{R_0^8}\right) + \frac{9}{8} m h \nu_{\max}. \quad (I.13)$$

Вслед за Лэддом и Ли [6] можно упростить это выражение и записать с точностью до квадратов малых величин ρ/R_0 :

$$\bar{U}_0 = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) - \frac{C}{R_0^6} \left(1 - \frac{6\rho}{R_0}\right) - \frac{D}{R_0^8} \left(1 - \frac{8\rho}{R_0}\right) + \frac{9}{8} m h \nu_{\max}. \quad (I.14)$$

Несколько более сложным образом была определена энергия отталкивания в уравнении Борна — Майера — Хаггинса [7]:

$$U = -\frac{A}{R} + B_3 e^{-a(R-r_1-r_2)} - \frac{C}{R^6} - \frac{D}{R^8}, \quad (I.15)$$

где B_3 и a — новые параметры, а r_1 и r_2 — так называемые кристаллические «базисные» радиусы ионов. Еще более точное приближение может быть получено, если учесть отталкивание не только ближайших соседей, но также и соседей второго порядка, т. е. между одноименными катионами и анионами. Подобное уравнение предложил Хаггинс [8]:

$$U = -\frac{A}{R} + b c_{+-} M \exp\left[\frac{1}{\rho}(r_k + r_a - R)\right] + \frac{b c_{--} M'}{2} \times \\ \times \exp\left[1/\rho(2r_a - R_{--})\right] + \frac{b c_{++} M'}{2} \exp\left[1/\rho(2r_k - R_{++})\right]. \quad (I.16)$$

Здесь $b = 10^{-12}$ эрг/молекула (14,4 ккал/моль); c_{+-} , c_{++} и c_{--} — впервые введенные Полингом [9] выражения типа $\left(1 + \frac{z_k}{n_k} + \frac{z_a}{n_a}\right)$, где z_k и z_a — заряды,

а n_k и n_a — числа электронов во внешних оболочках взаимодействующих ионов, M и M' — числа неодинаковых и одинаковых соседей соответственно, R_{--} и R_{++} — расстояния между вторыми по близости соседями (в решетке типа NaCl они равны $\sqrt{2}R$). Величины c_{++} , c_{+-} и c_{--} равны, как нетрудно проверить, 1,25; 1,00 и 0,75 соответственно, если $z = \pm 1$, $n = 8$.

Эмпирический характер некоторых параметров в потенциале отталкивания, о чем пойдет речь несколько ниже, и прежде всего эвристическая природа всей теории] энергии решетки допускают определенную свободу выбора функции потенциала отталкивания. Так, в различное время появились, помимо ранее рассмотренных, и следующие малоизвестные формы потенциала отталкивания:

уравнение Путилова [10]

$$U = -\frac{A}{R} + \frac{B_4 \gamma_1 \gamma_2 n_1 n_2}{R^9}, \quad (I.17)$$

где γ_1 и γ_2 — так называемые архитектурные коэффициенты ионов, зависящие от строения внешних электронных оболочек, n_1 и n_2 — числа электронов у каждого из ионов кристалла;

уравнение Вазашерны [11]

$$U = -\frac{A}{R} + B_5 R^7 e^{-\beta R}; \quad (I.18)$$

уравнение Геллмана [11]

$$U = -\frac{A}{R} + \frac{B_6 e^{-\lambda R}}{R}; \quad (I.19)$$

уравнение Варшни — Шукла [12]

$$U = -\frac{A}{R} + B_7 e^{-kR^2} \quad (I.20)$$

и более новое уравнение тех же авторов [13]:

$$\bar{U} = -\frac{A}{R} + \frac{B_8 e^{-\eta R}}{R^2}. \quad (I.21)$$

В работе [11] потенциалы (1.18) — (1.21), предложенные авторами первоначально для расчета энергий связи ионных молекул, использовались для вычисления энергий решеток гидридов щелочных металлов. Было установлено, что лучшие результаты дают формула Борна — Майера (I.10) и формула (I.19) близкого типа. Таким образом, поиски новых форм потенциала отталкивания не приносят большого успеха.

Основная причина такой гибкости функции отталкивания заключается в том, что по крайней мере один из параметров в ней является эмпирическим. Параметры B в большинстве перечисленных выше потенциалов отталкивания легко исключаются с помощью условия равновесия (I.7). В уравнении для U_0 остаются показатели отталкивания n , ρ , λ и т. п., значения которых находят с помощью экспериментальных величин сжимаемостей β кристаллов.

Рассмотрим этот важный пункт теории энергии решетки подробно. Напомним вначале ряд полезных термодинамических соотношений:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (I.22)$$

где V — объем одного моля кристалла, P — давление, T — температура.

$$P = -\frac{dU}{dV}. \quad (I.23)$$

Дифференцируя последнее уравнение, находим

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{d^2U}{dV^2}. \quad (I.24)$$

Из (I.22) и (I.24) получим

$$\frac{1}{\beta V} = \frac{d^2U}{dV^2}. \quad (I.25)$$

Объем моля кристалла

$$V = N\gamma R^3, \quad (I.26)$$

где γ — численный коэффициент порядка 1, величина которого определяется компактностью упаковки, т. е. типом структуры. Так как из этого уравнения

$$\frac{dR}{dV} = \frac{1}{3N\gamma R^2}, \quad (I.27)$$

то

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{dV} = \frac{1}{3N\gamma R^2} \frac{dU}{dR}. \quad (I.28)$$

Второе дифференцирование дает

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{1}{9N^2\gamma^2 R^2} \frac{d}{dR} \left(\frac{1}{R^2} \frac{dU}{dR} \right). \quad (I.29)$$

Дважды дифференцируя уравнение Борна — Ланде (I.6), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dR} \left(\frac{1}{R^2} \frac{dU}{dR} \right)_{R_0} &= - \frac{4A}{R_0^5} + \frac{n(n+3)B}{R_0^{n+4}} = \\ &= - \frac{4A}{R_0^5} + \frac{An(n+3)R_0^{n-1}}{nR_0^{n+4}} = \frac{(n-1)A}{R_0^5}, \end{aligned} \quad (I.30)$$

где в (I.30) использовано значение B из условия равновесия (I.8). Подставляя результат (I.30) в (I.29) и вспоминая (I.25) и (I.26), находим

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{(n-1)A}{9N^2\gamma^2 R^2} = \frac{1}{\beta V} = \frac{1}{\beta N\gamma R^3}. \quad (I.31)$$

Отсюда коэффициент сжимаемости

$$\beta = \frac{9\gamma R^4}{(n-1)A} = \frac{9VR}{(n-1)NA}. \quad (I.32)$$

Если β известен из опыта, то (I.32) можно использовать для определения n :

$$n = 1 + \frac{9VR}{NA\beta}. \quad (I.33)$$

Оказалось, что значения показателя Борна — Ланде n для различных щелочногалогидных кристаллов изменяются в широком ряду значений: от 6 (для LiF) до 12 (для CsI), увеличиваясь с увеличением числа электронов в ионах.

Наоборот, показатель отталкивания Борна — Майера ρ , определенный тем же эмпирическим путем

$$\frac{1}{\rho} = \frac{2}{R} + \frac{9V}{A\beta}, \quad (I.34)$$

меняется сравнительно мало: его среднее значение для щелочных галогенидов равно 0,345 Å, при колебаниях от 0,244 Å (для LiF) до 0,374 Å (для LiI).

Поэтому среднее значение $\rho = 0,345 \text{ \AA}$ было принято в течение длительного времени как константа для очень широкого круга веществ. Это предположение, как сейчас ясно, было довольно грубым, и более новое приближение мы рассмотрим в одном из следующих разделов (см. также главу VI).

Т а б л и ц а I.2

Экспериментальное определение энергий решеток (ккал/моль) щелочных галогенидов [16]

Кристалл	$-\Delta H_{298}$	$L_{298} (M)$	$\frac{1}{2}D \left(\frac{X_2}{298^\circ \text{ K}} \right)$	$I (M), 0^\circ \text{ K}$	$-F (X), 0^\circ \text{ K}$	U_{298}
LiF	145,7	38,4	18,9	124,4	$-82,1 \pm 2,1$	242,3
LiCl	96,0	38,4	28,9	124,4	$-85,8 \pm 1,0$	198,9
LiBr	83,7	38,4	26,8	124,4	$-80,5 \pm 0,4$	189,8
LiI	64,8	38,4	25,5	124,4	$-72,4 \pm 1,5$	177,7
NaF	136,3	25,9	18,9	118,4	$-82,1 \pm 2,1$	214,4
NaCl	98,2	25,9	28,9	118,4	$-85,8 \pm 1,0$	182,6
NaBr	86,0	25,9	26,8	118,4	$-80,5 \pm 0,4$	173,6
NaI	68,8	25,9	25,5	118,4	$-72,4 \pm 1,5$	163,2
KF	134,5	21,5	18,9	100,0	$-82,1 \pm 2,1$	189,8
KCl	104,2	21,5	28,9	100,0	$-85,8 \pm 1,0$	165,8
KBr	93,7	21,5	26,8	100,0	$-80,5 \pm 0,4$	158,5
KI	78,3	21,5	25,5	100,0	$-72,4 \pm 1,5$	149,9
RbF	131,8	19,5	18,9	96,3	$-82,1 \pm 2,1$	181,4
RbCl	103,4	19,5	28,9	96,3	$-85,8 \pm 1,0$	159,3
RbBr	93,5	19,5	26,8	96,3	$-80,5 \pm 0,4$	152,6
RbI	79,0	19,5	25,5	96,3	$-72,4 \pm 1,5$	144,9
CsF	130,3	18,7	18,9	89,7	$-82,1 \pm 2,1$	172,5
CsCl	106,9	18,7	28,9	89,7	$-85,8 \pm 1,0$	155,4
CsBr	87,7	18,7	26,8	89,7	$-80,5 \pm 0,4$	149,4
CsI	83,9	18,7	25,5	89,7	$-72,4 \pm 1,5$	142,4

Примечание. $M(r) + \frac{X(r)}{298^\circ \text{ K}} \rightarrow M(r) + \frac{X(r)}{0^\circ \text{ K}} - 3 \text{ ккал/моль}$.

Расчет энергий решеток кристаллов щелочных галогенидов по формулам Борна — Ланде и Борна — Майера в различных модификациях показал, что может быть достигнуто согласие с экспериментом (табл. I.2, цикл Борна — Габера, см. раздел 8 настоящей главы) в пределах $\pm 1-2\%$, т. е. практически в пределах ошибок опыта, если в расчете учесть энергию Ван-дер-Ваальса, энергию отталкивания вторых соседей и нулевую энергию. Такие полные расчеты были проведены Хаггинсом еще в 1937 г. [8], а позже Кубицotti [14], Лэддом и Ли [15] и Този [16]. Результаты работы [14] приведены в табл. I.3.

Расчет по более простой формуле Борна — Майера (I.10) обеспечивает для тех же кристаллов среднее отклонение от эксперимента около $\pm 4\%$ [1]. На первый взгляд кажется удивительным, что исключение из рассмотрения большого числа существенных вкладов, которые составляют в совокупности до 7,5% (для CsI) от всей энергии решетки, сохраняет хорошее согласие с опытом. Объясняется это тем, что включение дополнительных членов в выражение для U изменяет эмпирическое значение показателя отталкивания ρ (или n) и в результате полное значение энергии решетки изменяется сравнительно

Т а б л и ц а 1.3

Теоретические значения энергий решеток (ккал/моль) щелочных галогенидов [14]

Кристалл	Маделунговская энергия	Диполь-дипольное взаимодействие	Диполь-квадрупольное взаимодействие	Энергия отталкивания			Нулевая энергия	U_{298}	$\Delta U = U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}$
				+ -	- -	+ +			
LiF	288,0	3,9	0,6	-40,4	-4,5	-0,6	-3,2	243,8	-1,5
LiCl	225,7	5,6	0,8	-23,6	-4,3	-0,1	-2,2	201,9	-3,0
LiBr	210,0	6,1	0,8	-20,5	-4,4	0,0	-2,0	190,9	-1,1
LiI	193,3	7,2	1,0	-17,7	-4,8	0,0	-1,8	177,3	0,4
NaF	250,3	4,3	0,5	-33,8	-1,1	-0,9	-2,0	218,2	-3,8
NaCl	205,6	5,1	0,6	-23,4	-1,4	-0,1	-1,4	185,2	-2,6
NaBr	194,0	5,5	0,7	-21,0	-1,6	-0,1	-1,2	176,4	-2,8
NaI	179,2	6,0	0,8	-17,8	-1,8	0,0	-1,0	165,4	-2,2
KF	216,9	6,6	0,8	-27,5	-0,2	-1,2	-1,6	193,9	-4,1
KCl	184,3	6,7	0,8	-20,9	-0,3	-0,2	-1,0	169,4	-3,6
KBr	175,8	6,8	0,8	-19,8	-0,4	-0,1	-0,8	162,3	-3,8
KI	164,1	6,8	0,8	-17,5	-0,5	-0,0	-0,8	153,0	-3,1
RbF	206,0	8,0	1,1	-26,5	-0,1	-1,4	-1,4	185,7	-4,3
RbCl	176,2	7,8	1,0	-20,0	-0,2	-0,2	-0,8	163,9	-4,6
RbBr	168,4	7,7	1,0	-18,9	-0,2	-0,1	-0,6	157,3	-4,7
RbI	158,0	7,8	1,0	-17,1	-0,3	0,0	-0,6	148,8	-3,9
CsF	193,0	9,7	1,3	-22,7	-0,1	-1,5	-1,2	178,6	2,8
CsCl	163,8	10,6	1,4	-17,2	-0,7	-1,7	-0,4	155,7	3,6
CsBr	157,2	11,3	1,4	-16,6	-0,9	-1,1	-0,4	149,9	2,7
CsI	147,8	11,1	1,4	-14,8	-1,3	-0,5	-0,2	143,5	1,4

по немного. Так, выражение (I.13) дает оценку действительных поправок к энергии за счет потенциалов Ван-дер-Ваальса: при ρ/R порядка $1/10$ множители перед диполь-дипольным и диполь-квадрупольными членами равны соответственно 0,22 и 0,12. Поэтому поправки к энергии составляют лишь от 1 до 3 ккал при полных вандерваальсовых вкладах от 5 (LiF) до 13 (CsI) ккал [1].

Подобное рассуждение может быть проведено и в отношении потенциалов отталкивания вторых и более далеких соседей. Так, если включить в выражение энергии члены вида $B' \exp\left(-\frac{V\sqrt{2}R}{\rho}\right)$, то в окончательном результате для энергии решетки U_0 (при равновесном расстоянии R_0) появятся следующие поправки [1]:

$$(3 - 2\sqrt{2})B' \exp\left(-\frac{V\sqrt{2}R_0}{\rho}\right) = 0,17B' \exp\left(-\frac{V\sqrt{2}R_0}{\rho}\right). \quad (\text{I.35})$$

Из табл. 1.3 можно видеть, что полные энергии отталкивания вторых соседей, максимальные для солей лития, составляют не более 2—3% всей энергии и, значит, поправки (I.35) за счет этих членов во всех случаях очень малы, не более 0,5%.

Из этого анализа следует важный вывод о том, что полное значение энергии решетки не очень чувствительно к включению дополнительных, сильно усложняющих расчет энергетических членов, из-за эмпирического характера основного параметра отталкивания. Поэтому вполне оправдано то обстоятельство, что громадное большинство расчетов для других соединений проведено с более простыми вариантами уравнений энергии решетки. В дальнейшем при обсуждении расхождений теории с экспериментом мы должны иметь

в виду, что значительные отклонения не могут быть ни в коей мере оправданы неучетом этих малых эффектов.

Однако при изучении других свойств ионных кристаллов, например для расчета радиусов ионов (см. главу III), учет этих взаимодействий может быть весьма важным.

2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТРУКТУР. МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Достоинства или недостатки теории особенно ярко проявляются при попытках трактовать некоторые достаточно важные, но тонкие эффекты. Одним из таких острых вопросов является определение относительной устойчивости различных типов структур. Обычно рассматривают следующие наиболее типичные для существенно ионных кристаллов структуры: В1 (тип NaCl, две сдвинутые друг относительно друга на $\frac{1}{2}$ периода гранецентрированные кубические подрешетки, катионная и анионная, к. ч. = 6), В2 (тип CsCl, две сдвинутые на $\frac{1}{2}$ телесной диагонали простые кубические подрешетки, к. ч. = 8), В3 (тип сфалерита ZnS, две проникающие друг в друга кубические гранецентрированные подрешетки, сдвинутые на $\frac{1}{4}$ пространственной диагонали, к. ч. = 4) и В4 (тип вюртцита ZnS, две проникающие друг в друга гексагональные плотные упаковки, к. ч. = 4).

При 0° К относительная устойчивость этих структур для одного и того же соединения определяется, очевидно, энергией решетки: чем она больше по абсолютной величине, тем более устойчива структура. Проведенный в рамках ионной теории Борна — Майера анализ показывает [17], что вклады в энергию решетки, обеспечивающие притяжение, уменьшают устойчивость структур в порядке CsCl, NaCl, ZnS, а вклады, ответственные за отталкивание, в обратном порядке. Сумма обоих эффектов указывает окончательный ход устойчивости. Так, для всех галогенидов щелочных металлов и таллия теория предсказывает устойчивость структуры NaCl. Появление структуры типа В2 для соединений CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr и TlI остается необъясненным. Точно так же непонятна стабильность структуры сфалерита для AgI, для которого теория предсказывает большую устойчивость типа В1. Логичным объяснением для этого случая было бы предположение о неионном характере химической связи в AgI [18].

Однако для галогенидов цезия — может быть самых ионных веществ — это объяснение неприменимо. Поскольку для более тяжелых (и, значит, более поляризуемых) ионов потенциалы Ван-дер-Ваальса дают более крупный вклад в энергию решетки и, следовательно, заметно возрастают при переходе от солей лития к солям цезия, то можно было бы думать, что именно они стабилизируют структуру типа CsCl у трех цезиевых солей. Однако непосредственные расчеты, учитывающие диполь-дипольные и диполь-квадрупольные потенциалы, а также отталкивание вторых соседей, показали [1], что энергия решетки типа NaCl для этих солей все же на 1% больше, чем структуры типа CsCl.

Реальную оценку разности энергий этих полиморфных модификаций можно получить следующим путем. При 720° К кристалл CsCl испытывает фазовый переход от структуры типа CsCl к структуре NaCl. Допустив, что разность энергий обеих структур приблизительно равна теплоте перехода (от 0,6 до 1,8 ккал/моль, по данным разных авторов), мы должны прийти к выводу, что потенциалы Ван-дер-Ваальса, оцененные Майером [1], следует увеличить по крайней мере в 3—4 раза, чтобы правильно передать эту разность энергий. Маловероятно, что оценки дисперсионных сил содержат такую большую ошибку. Поэтому ответ на вопрос о стабильности структуры типа CsCl нужно искать на другом пути.

Более вероятное объяснение этой стабильности как будто было недавно найдено [19]. Оно заключается в учете дополнительного вклада в энергию решетки, возникающего благодаря притяжению и отталкиванию не только между парами ионов, но между тремя, четырьмя и более ионами одновременно. Расчет энергии этих взаимодействий, которые называют многочастичными, возможен лишь, если отказаться от приближения точечных ионов, а рассматривать их как протяженные облака зарядов, частично перекрывающиеся между собой. Этот подход основан по существу на квантовомеханическом методе возмущений и будет подробнее рассмотрен в разделе 6. Здесь отметим только, что включение этого эффекта (трехионные взаимодействия) в классическую теорию Борна — Майера позволяет правильно предсказать стабильность структуры В2 для трех галогенидов цезия. В табл. 1.4 приводится разность между вычисленными энергиями решетки δU структур В2 и В1 для щелочных галогенидов; положительный знак означает, что структура В1 стабильна.

Т а б л и ц а 1.4

Разность энергий решетки структурных типов В1 и В2 для щелочных галогенидов и давления полиморфных превращений В1 → В2 [19]

Соединение	δU , ккал/моль	$P_{\text{выч}}$, кбар	$P_{\text{эксп}}$, кбар	Соединение	δU , ккал/моль	$P_{\text{выч}}$, кбар	$P_{\text{эксп}}$, кбар
LiF	33,3	1060	—	LiBr	11,0	140	—
NaF	7,5	158	—	NaBr	7,8	78	—
KF	6,0	83	—	KBr	2,3	17	18
RbF	2,2	25	9,15	RbBr	0,94	6,1	4,5—5,0
CsF	3,2	31	—	CsBr	-0,82	—	—
LiCl	14,4	221	—	LiI	6,9	67	—
NaCl	8,1	95	—	NaI	5,7	44	—
KCl	2,1	18	19,6	KI	2,8	17	17,85
RbCl	1,05	7,7	4,9	RbI	0,9	4,8	4,0
CsCl	-0,6	—	—	CsI	-0,95	—	—

Кроме того, подтверждением этой теории является хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных давлений полиморфных превращений В1 → В2. Приближенное значение давления полиморфного перехода может быть получено следующим образом. Свободная энергия Гиббса кристаллической структуры при 0°K равна

$$G_0 = U + PV,$$

где P — давление, V — объем моля вещества. Если существует полиморфный переход к другой структуре при давлении P' , то обе структуры находятся в термодинамическом равновесии и значения их свободных энергий равны друг другу

$$U + P'V = U' + P'V'.$$

Отсюда

$$P' = \frac{U - U'}{V' - V} = - \frac{\delta U}{\delta V}.$$

Правая часть этого равенства является, конечно, функцией давления. Однако в качестве первого и весьма полезного приближения можно использовать значения U_0 и V_0 , отвечающие нулевому давлению

$$P' \simeq - \delta U_0 / \delta V_0.$$

Сравнение рассчитанных таким образом и экспериментальных давлений полиморфных превращений щелочных галогенидов в двух последних столб-

цах табл. I.4 обнаруживает их хорошее согласие. Это поддерживает представление о важности учета многочастичных взаимодействий в кристаллической решетке.

Приближенная квазиклассическая трактовка многочастичных взаимодействий принадлежит Дикку и Оверхаузеру [20]. Поскольку ионы в кристалле на самом деле — не точечные заряды, а зарядовые плотности, имеющие некоторую пространственную протяженность, то возникают области перекрывания электронных плотностей соседних и более удаленных друг от друга ионов. Дикк и Оверхаузер ввели представление о зарядах перекрывания соседних ионов противоположного и одинакового знака (первые и вторые соседи). Тогда к основным кулоновским взаимодействиям между всеми парами точечных ионов в этой модели должны добавляться взаимодействия между всеми ионами и зарядами перекрывания z_{fq} электронных плотностей ионных пар $f - q$ с расстоянием центров тяжести последних $R_{p(fq)}$ до данного иона p :

$$U(p-fq) = \sum_{p \neq f, q} \frac{z_p z_{fq}}{R_{p(fq)}}.$$

Заряд перекрывания z_{fq} предлагается оценивать с помощью суммарных интегралов перекрывания S_{fq} волновых функций ионов f и q благодаря следующей пропорциональности: $z_{fq} \sim |e_0| S_{fq}^2$. Таким образом, заряды перекрывания в этой квазиклассической модели вновь сводятся к некоторым точечным зарядам. Последние всегда положительны, как следует из соотношения, указанного выше. Поэтому их появление можно рассматривать как некоторую деформацию электронной плотности ионного кристалла относительно простой суперпозиции (наложения) электронных плотностей ионов, в результате чего полная зарядовая плотность несколько понижается между ионами, но для сохранения общего баланса должна повышаться в районах самих ионов. В зависимости от заряда иона p , с которым взаимодействует заряд перекрывания z_{fq} , трехчастичные взаимодействия могут быть как притягивающими (между отрицательными ионами и z_{fq}), так и отталкивающими (между положительными ионами и z_{fq}), поэтому величина их вклада относительно невелика: трехионная энергия составляет по отношению к полной энергии решетки максимально от -3 до $+3\%$, т. е. может как стабилизировать, так и дестабилизировать кристалл.

3. ЭНЕРГИЯ АНИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

До сих пор мы рассматривали ионы как точечные заряды или сферически симметричные зарядовые плотности. На самом деле ион, находящийся в электростатическом поле, будет подвергаться деформации, связанной с его поляризуемостью. Если окружение иона в кристаллической структуре симметричное, то такая деформация не приводит к появлению диполя на месте рассматриваемого иона, и вклад этого процесса в энергию решетки ничтожно мал. Но если окружение несимметричное, то в пункте расположения данного иона наводится индуцированный диполь, который взаимодействует с остальными ионами решетки и дает существенные добавки в полную энергию решетки.

Очевидно, вклады этого типа тем больше, чем больше поляризуемость иона и чем более несимметрично его окружение. Поэтому энергия поляризации существенна в основном для соединений с крупными, легко поляризуемыми анионами (хлор, бром, иод, сера, селен, теллур и т. д.) и для структур, в которых имеются анионные позиции с пониженной локальной симметрией, например при неоднородном ближайшем окружении, возникающем в слоистых, цепочечных и им подобных структурах.

Роль анионной поляризации подробно рассматривалась в классической теории энергии решетки [1]. Однако не было предложено удовлетворительной модели для расчета энергетических эффектов этой поляризации, отчасти из-за неопределенности в значениях поляризуемостей отдельных ионов, но в основном из-за принципиальной невозможности отделить этот процесс от появления частичной доли ковалентности химической связи. По этим причинам учет энергии поляризации ионов занимает очень скромное место в теории энергии кристаллической решетки.

Тем не менее неоднократно предпринимались и до последнего времени предпринимаются попытки указать на существенную роль анионной поляризации. Приведем несколько примеров таких попыток. Так, в начале 50-х годов Г. Рамберг [21] объяснил стабильность силикатов, т. е. величину теплот их образования из простых окислов, в основном поляризацией ионов кислорода, окруженных в структурах, например, ортосиликатов одним ионом Si^{4+} и несколькими ионами металла M^{2+} . Это несимметричное окружение ведет к появлению диполя на месте O^{2-} (с отрицательным концом, направленным в сторону более сильно поляризующего иона Si^{4+}) и дополнительного взаимодействия этого диполя со всеми другими зарядами кристаллической решетки. Понятно, что поляризация O^{2-} тем больше, чем больше разница в зарядах и размерах ионов Si^{4+} и M^{2+} . Действительно, экспериментальные теплоты образования ортосиликатов возрастают с уменьшением заряда металла z и увеличением его радиуса. Ниже (см. главу VII) мы покажем, что существуют другие, более обоснованные варианты объяснения этого явления с помощью представлений о частичном переносе электронного заряда в кислотно-основных взаимодействиях.

Другой хорошо изученный пример относится к структуре шпинели. В ней анион (кислород) окружен тремя октаэдрическими и одним тетраэдрическим катионными узлами, что приводит к его поляризации и появлению индуцированного диполя. Используя модель точечных зарядов для ионов окружения, Смит и др. [22] вычислили энергию поляризации кислорода для шпинелей типа $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. Они нашли, что для нормальной шпинели $A^{2+}[B^{3+}]_2O_4$ (A — в тетраэдрических, B — в октаэдрических позициях) эта энергия составляет около $8e_0^2/a$ (a — параметр ячейки), т. е. приблизительно 300 ккал/моль, а для обращенной шпинели $B^{3+}[A^{2+}B^{3+}]O_4$ она близка к 0 (при полной энергии решетки порядка $135 e_0^2/a \approx 5600$ ккал/моль). Таким образом, анионная поляризация благоприятствует нормальному распределению катионов в шпинелях.

Недавно эффект поляризации O^{2-} был рассмотрен для структур рутила TiO_2 и корунда Al_2O_3 [23, 24]. В рутиле ион кислорода находится на пересечении двух плоскостей отражения, перпендикулярных друг другу; отсутствие третьей, перпендикулярной им плоскости, вызывает понижение симметрии окружения и, как следствие, появление локального электрического поля, которое поляризует анион и превращает его в диполь. Электростатическая энергия равна $\frac{1}{2} \sum_i q_i V_i$, где q_i — заряд i -иона, V_i — потенциал в его

позиции. Постоянные диполи ионов кислорода создают дополнительные, как маделунговские, потенциалы в местах Ti^{4+} и O^{2-} : $-0,489$ и $+0,611$ эв соответственно. Это дает общую энергетическую добавку 51 ккал, составляющую около 2% от теоретической энергии решетки 2480 ккал. Из-за меньшей поляризуемости F^- по сравнению с O^{2-} подобная поправка к энергии фторидов со структурой рутила (например, ZnF_2 , MnF_2) составляет только около 0,4%. Для корунда Al_2O_3 эта добавка — 25 ккал, или около 0,7%, от полной энергии.

Гораздо большую роль играет энергия поляризации анионов в структурах цепочечного или слоистого типов. Недавно это было показано [25] на

157R



примере галогенидов двух- и трехвалентного титана. Оказалось, что энергия поляризации составляет для этих соединений очень значительную долю полной энергии решетки — около 15—30%. Рассчитанные анионные диполи были также велики: от 3,7 дебая (Cl^- в TiCl_2) до 8,2 дебая (J^- в TiJ_3). Удивительно, однако, что вклад энергии поляризации очень мало изменяется (по абсолютной величине) в направлении от фторидов к подидам. Кроме того, было отмечено, что численные результаты очень сильно зависят от выбора исходных параметров, таких, как поляризуемости, радиусы анионов и т. д. Например, изменение радиуса Cl^- от 1,81 Å до 1,73 Å изменяет энергию поляризации на 80—90 ккал, что составляет почти 100% этой энергии в TiCl_2 и 30—40% в TiCl_3 . Эти факты убедительно показывают, что до сих пор отсутствует количественная трактовка эффектов поляризации. Впрочем гораздо серьезнее, как уже говорилось, то обстоятельство, что для соединений с сильной поляризацией в принципе непригодна чисто ионная модель.

4. ЭНЕРГИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Важную поправку к простой электростатической теории энергии решетки для соединений переходных металлов вносит учет энергетической стабилизации в результате расщепления уровней незаполненных d (или f)-подоболочек в кристаллическом потенциале. Мы рассмотрим здесь только электростатический вариант теории кристаллического поля, развитой Г. Бете еще в 1929 г., не касаясь более современной теории поля лигандов и отсылая читателя к специальным изданиям [26, 27].

Ион переходного металла с внешней незаполненной оболочкой d^n ($0 < n < 10$) находится в ионном кристалле в поле электростатического потенциала от всех зарядов кристаллической решетки. Для простоты рассматривают обычно лишь ближайшее окружение (первую координационную сферу), причем анионы этой сферы считаются точечными отрицательными зарядами (а анионные группировки — диполями). Электростатический потенциал вокруг центрального иона переходного металла искажает сферическую симметрию исходного изолированного иона и изменяет энергию его электронных уровней. Характер и величина этого искажения зависят от сорта, положения и симметрии лигандов координационной сферы.

В изолированном ионе переходного металла пять d -орбиталей энергетически эквивалентны (пятикратно вырождены). Все электроны имеют одинаковую вероятность разместиться на любой из этих орбиталей, но они стремятся занять их таким образом, чтобы число неспаренных электронов (т. е. электронов с параллельными спинами) было максимальным, так как это уменьшает межэлектронное отталкивание (правило Гунда). На схеме (рис. 1, а) приведен пример для случая шести d -электронов (Fe^{2+}). Напомним, что d -орбитали обладают различными пространственными конфигурациями. Две из них, которые обозначаются символами d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, ориентируются вдоль декартовых осей координат. Три других орбитали, обозначаемые d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , концентрируются между осями. Поэтому в кристаллическом окружении они по-разному взаимодействуют с лигандами, перестают быть вырожденными по энергии, т. е. возникает расщепление уровней. Преимущественное заполнение электронами самых нижних по энергии орбиталей приводит к дополнительной стабилизации соединений переходных металлов.

Например, при октаэдрической координации электроны на разных d -орбитали переходного иона в различной степени отталкиваются лигандами, как схематически показано для плоскости xy на рис. 1, б. Легко представить, что электроны, размещающиеся на орбитали $d_{x^2-y^2}$ (темная розетка), будут сильнее отталкиваться отрицательными зарядами анионов, чем те, ко-

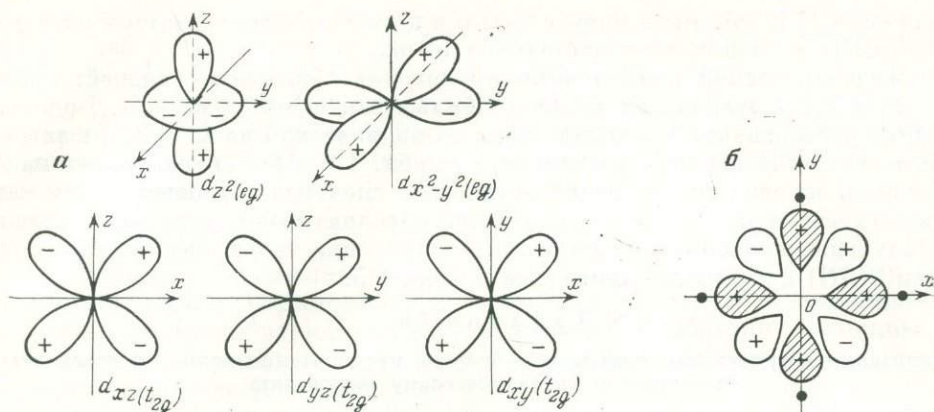
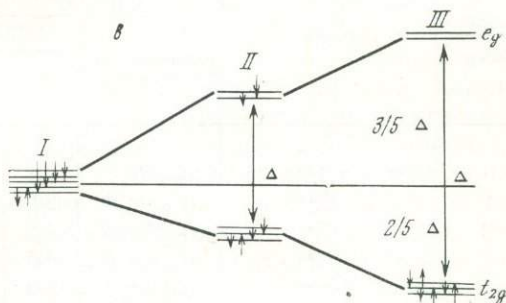


Рис. 1. Конфигурации d -орбиталей в свободном ионе и кристалле

- a* — пространственные конфигурации пяти d -орбиталей;
- б* — схема взаимодействия $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} -орбиталей с лигандами (темные кружки) в плоскости xy ;
- в* — схема расщепления d -орбиталей иона Fe^{2+} (I) в слабом (II) и сильном (III) кристаллических полях октаэдрической симметрии



торые заполняют орбиталь d_{xy} (нестрихованная розетка). Поэтому энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали повышается относительно больше, чем энергия d_{xy} -орбитали. В результате происходит расщепление уровней на две группы, обозначаемые e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) и t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}), рис. 1, *в*. Если разность энергий этих двух групп орбиталей обозначить Δ , то t_{2g} -орбитали понижают свою энергию относительно исходного уровня на $2/5\Delta$, а e_g -орбитали повышают ее на $3/5\Delta$.

Таким образом, распределение d -электронов иона переходного металла в кристаллическом поле управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных спинов, по правилу Гунда, а расщепление в кристаллическом поле благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней, т. е. спариванию электронов на этих нижних уровнях.

В октаэдрическом поле ионы с конфигурациями d^1 , d^2 и d^3 (например, Ti^{3+} , V^{3+} и Cr^{3+}) удовлетворяют обоим тенденциям одновременно при размещении всех электронов по одному на трех нижних t_{2g} -орбиталях. Соответствующие энергии стабилизации в кристаллическом поле (ЭСКП) будут: $2/5\Delta$, $4/5\Delta$ и $6/5\Delta$. Однако ионы с конфигурациями d^4 , d^5 , d^6 и d^7 имеют две возможности. Если расщепление Δ мало, то электроны по-прежнему стремятся сохранить максимальное число параллельных спинов (высокоспиновое состояние), а если Δ велико, то энергетически более выгодно как можно большему числу электронов разместиться на нижних t_{2g} -орбиталях (низкоспиновое состояние). Ионы с конфигурациями d^8 , d^9 , d^{10} (примеры — Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) имеют только один вариант распределения, так как t_{2g} -орбитали полностью заняты парами электронов. В табл. 1.5 приведена сводка электронных конфигураций и ЭСКП в октаэдрическом поле. Заметим, что ионы с тремя, шестью и восемью d -электронами в сильном поле дают максимальные

величины ЭСКП, тогда как ионы с пятью и десятью d -электронами имеют нулевую ЭСКП в слабых кристаллических полях.

В тетраэдрической координации происходит обращение уровней: орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ становятся более стабильными, чем d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , однако величина расщепления Δ меньше, чем в октаэдрическом поле. ЭСКП в тетраэдрических полях в долях Δ приведены в табл. I.5. Абсолютная величина Δ может быть оценена из измерений оптических спектров поглощения, так как соответствующие $d-d$ переходы обычно обуславливают окраску кристалла. Полученные подобным путем (а также с помощью теоретических расчетов) оценки ЭСКП в ккал/г-ат приведены в табл. I.5.

Т а б л и ц а I.5

Стабилизация в кристаллическом поле и энергия предпочтения ионов $3d$ -переходных металлов к октаэдрическому окружению

Число $3d$ -электронов	Ионы	Октаэдрическая координация		Тетраэдрическая координация		ЭПОК, $\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$		
		электронная конфигурация	ЭСКП		электронная конфигурация		ЭСКП	
			Δ	$\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$			Δ	$\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$
0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{5+}$	$(t_{2g})^0(e_g)^0$	0	0	$(e)^0(t_2)^0$	0	0	0
1	Ti^{3+}	$(t_{2g})^1(e_g)^0$	2/5	20,9	$(e)^1(t_2)^0$	3/5	14,0	6,9
2	V^{3+}	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	4/5	38,3	$(e)^2(t_2)^0$	6/5	25,5	12,8
3	Cr^{3+}	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	6/5	53,7	$(e)^2(t_2)^1$	4/5	16,0	37,7
4	Cr^{2+}	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	3/5	24,0	$(e)^2(t_2)^2$	2/5	7,0	17,0
4	Mn^{3+}	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	3/5	32,4	$(e)^2(t_2)^2$	2/5	9,6	22,8
5	Mn^{2+}	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	0	0	$(e)^2(t_2)^3$	0	0	0
5	Fe^{3+}	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	0	0	$(e)^2(t_2)^3$	0	0	0
6	Fe^{2+}	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	2/5	11,9	$(e)^3(t_2)^3$	3/5	7,9	4,0
6	Co^{3+}	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	12/5	45,0	$(e)^4(t_2)^2$	8/5	26,0	19,0
7	Co^{2+}	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	4/5	22,2	$(e)^4(t_2)^3$	6/5	14,8	7,4
7	Ni^{3+}	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	9/5	—	—	—	—	—
8	Ni^{2+}	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	6/5	29,2	$(e)^4(t_2)^4$	4/5	8,6	20,6
9	Cu^{2+}	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	3/5	21,6	$(e)^4(t_2)^5$	2/5	6/4	15,2
10	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	0	0	$(e)^4(t_2)^6$	0	0	0

Примечание. Co^{3+} — низкоспиновое состояние.

Можно сделать следующие общие заключения относительно факторов, влияющих на величину Δ .

1. Значения Δ выше для ионов M^{3+} , чем для ионов M^{2+} .
2. Значения Δ почти на 30% выше для серии переходных элементов каждого следующего периода.
3. Значения Δ зависят от природы лигандов, окружающих центральный ион переходного металла. Лиганды могут быть расположены в ряд по увеличению Δ , образуя так называемую спектрохимическую серию, которая для неорганических лигандов выглядит следующим образом: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- \simeq \text{NO}_2^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{SiO}_4^{4-} \simeq \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{SO}_3^{2-} \ll \text{CN}^-$. Лиганды в начале серии дают слабые кристаллические поля и в результате — высокоспиновые конфигурации переходных металлов, а последние — сильные поля и низкоспиновые конфигурации. Критериями перехода от слабых к сильным полям служат магнитные свойства и межатомные расстояния (подробнее об этом см. раздел 2 главы III). Заметим здесь только, что в галоген-

нидах, окислах и солях кислородных кислот большинство переходных металлов (за исключением Co^{3+} и Ni^{3+}) образуют высокоспиновые конфигурации, а в халькогенидах обычными становятся низкоспиновые состояния.

4. Значения Δ зависят от симметрии окружения. Так, отношение Δ для октаэдрического, кубического (к. ч.=8) и тетраэдрического окружений приблизительно следующее (из расчетов, основанных на простой электростатической модели):

$$\Delta_{\text{окт}} : \Delta_{\text{куб}} : \Delta_{\text{тетр}} = 1 : 8/9 : 4/9.$$

5. Значения Δ изменяются с межатомным расстоянием R между лигандом и металлом в соответствии с зависимостью: $\Delta \simeq G/R^5$. Здесь параметр G является функцией заряда лиганда и размера d -орбитали. Функцию от R указанного выше вида следует добавить в уравнение энергии решетки для соединений переходных металлов.

В табл. 1.5 приведены некоторые данные о величинах и ЭСКП в гидратах и окислах элементов первого переходного периода (с октаэдрической и тетраэдрической координациями), а также так называемая энергия предпочтения октаэдрической координации (ЭПОК): $\text{ЭПОК} = \text{ЭСКП}_{\text{окт}} - \text{ЭСКП}_{\text{тетр}}$. Этот энергетический параметр широко используется для объяснения распределения катионов в структурах с неэквивалентными позициями, например в шпинелях и гранатах. Так, в шпинелях $A[\text{B}_2]\text{X}_4$ катионы занимают тетраэдрические A и октаэдрические B позиции. В нормальной шпинели ионы M^{2+} занимают тетраэдрические, а M^{3+} — октаэдрические позиции, в обращенной шпинели половина M^{3+} занимает тетраэдры, а вторая половина вместе с M^{2+} находится в октаэдрах. В большинстве природных и искусственных шпинелей распределение катионов является промежуточным между этими крайними случаями, и равновесная структура зависит от соотношения ЭПОК M^{3+} и M^{2+} . Так, Cr^{3+} образует исключительно нормальные шпинели из-за большой величины своей ЭПОК, а Ni^{2+} — по той же причине преимущественно обращенные шпинели. Ион Fe^{3+} , ЭПОК которого равна 0, образует как нормальные, так и обращенные шпинели, в зависимости от ЭПОК партнера M^{2+} . Очевидно, что анализ распределения катионов в таких структурах с точки зрения обычных геометрических соображений, т. е. с использованием соотношений радиусов, не привел бы к правильным результатам.

Необходимо сделать некоторые замечания относительно величин ЭСКП, поскольку оценки, приведенные в табл. 1.5, основаны на грубой модели точечных зарядов, а провести более точные вычисления оказывается очень затруднительным. Поэтому часто прибегают к эмпирическим оценкам ЭСКП. Для этого обычно избирают следующий прием [28]. На графике зависимости экспериментальных значений энергий решетки U от порядкового номера Z величины U для соединений Ca , Mn и Zn с 0,5 и 10 d -электронами (т. е. без ЭСКП) соединяются гладкой кривой. Можно было бы ожидать, что значения U для остальных переходных металлов попадут на эту кривую, однако, как показано на рис. 2 на примере галогенидов двухвалентных металлов, они оказываются выше нее. Отклонения логично объяснять действием ЭСКП, тем более что максимальные отклонения характерны для соединений V^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , для которых максимальны и ЭСКП в октаэдрическом поле (см. табл. 1.5). Для Cu^{2+} (и Cr^{2+}) дополнительная стабилизация обусловлена искажением октаэдрической координации (эффект Яна — Теллера).

На рис. 3 показан аналогичный ход изменения теплот гидратации двух- и трехвалентных ионов. Крестиками отмечены значения, исправленные на экспериментальные значения ЭСКП. Видно, они близко попадают на ожидаемые гладкие кривые. Тем не менее нет полной уверенности в законности такой процедуры. Значения ЭСКП, полученные как отклонения от интерполяционной кривой, почти всегда слишком велики. Так, для фторидов двухвалентных металлов получают следующие значения ЭСКП (ккал/моль):

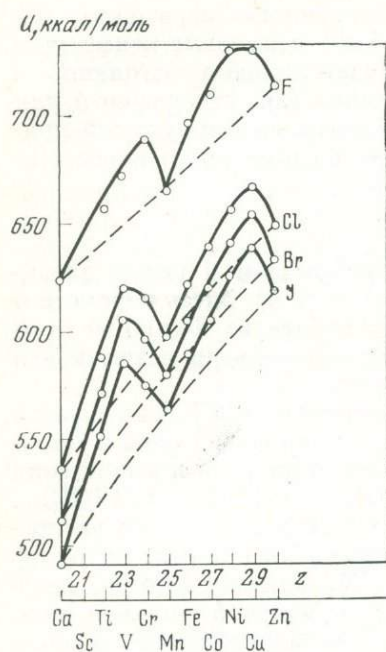


Рис. 2. Энергии решеток галогенидов двухвалентных металлов IV периода в зависимости от атомного номера Z

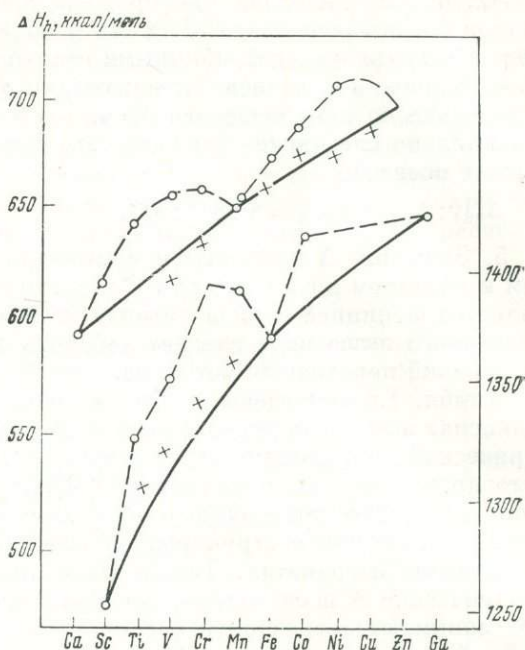


Рис. 3. Теплоты гидратации двух- и трехзарядных ионов элементов IV периода

TiF_2 — 17, VF_2 — 23, CrF_2 — 30, MnF_2 — 0, FeF_2 — 22, CoF_2 — 25, NiF_2 — 35, CuF_2 — 27. Есть основания предполагать, что действительные значения ЭСКП существенно меньше. В частности, эмпирические значения ЭСКП нельзя целиком отнести за счет расщепления Δ по следующим причинам: и радиусы (см. подробнее в главе III), и потенциалы ионизации в рядах переходных металлов обнаруживают немонотонную зависимость от Z .

5. ПРИБЛИЖЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ

Расчет энергий решеток по формулам (I.6—I.21) требует знания таких величин, как константа Маделунга A , межатомное расстояние R , т. е. детального определения кристаллической структуры, а также некоторых кристаллофизических данных, например сжимаемости для определения показателей отталкивания n или ρ .

Поскольку эти условия значительно ограничивают возможности расчета и использования энергий решеток, то существенную роль играют приближенные способы расчета энергии решетки. Основной шаг в этом направлении был сделан А. Ф. Капустинским [29, 30] в 1933 г. Он заметил, что можно определить уравнением

$$\alpha = \frac{2A}{mz_M z_X}, \quad (I.36)$$

где $m = k + l$ — число ионов в формуле соединения $M_k X_l$, некоторую новую величину α , которая называется приведенной константой Маделунга. Эта константа по своему физическому смыслу является характеристикой электростатического взаимодействия в кристаллической решетке, во всех узлах

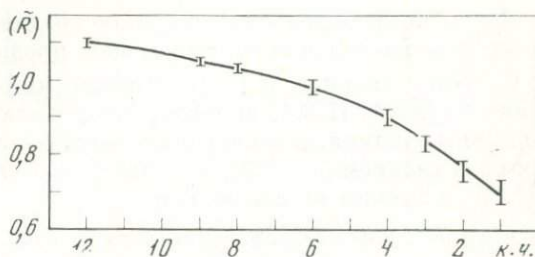
Т а б л и ц а I.6

Приведенные константы Маделунга α и относительные межатомные расстояния для некоторых структур

Структурный тип	A	α	к. ч.	Среднее к. ч.	(R)	$\frac{\alpha}{(R)}$
CsCl	1,763	1,763	8;8	8	1,03	1,76
NaCl	1,748	1,748	6;6	6	1,00	1,75
CaF ₂	5,039	1,680	8;4	5,3	0,98	1,72
ZnS (сфалерит)	6,565	1,638	4;4	4	0,94	1,75
TiO ₂ (рутил)	19,080	1,606	6;3	4	0,91	1,76
α -Al ₂ O ₃	24,242	1,616	6;4	4,8	0,94	1,72
CdI ₂	4,382	1,570	6;3	4	0,91	1,73
α -SiO ₂	17,609	1,467	4;2	2,7	0,82	1,79
Cu ₂ O	4,442	1,481	2;4	2,7	0,82	1,80
						Среднее 1,75

которой помещаются единичные заряды, и зависит только от геометрии структуры. Из табл. I.6 видно, что α сравнительно мало изменяется от структуры к структуре, хотя полные константы Маделунга A весьма различны.

Рис. 4. Эмпирическая зависимость (\bar{R}) межатомных расстояний (в долях расстояний в структуре типа NaCl, к.ч.-6) от координационного числа



С другой стороны, хорошо известно, что межатомные расстояния также зависят от структурного типа кристалла. Эмпирическая зависимость (R) ¹ от координационного числа как одной из важнейших характеристик структуры приведена на рис. 4. Из этой зависимости можно найти относительные изменения межатомных расстояний как функцию среднего координационного числа. В предпоследнем столбце табл. I.6 приведены значения (R). Как видно из последнего столбца, отношения $\alpha/(R)$ изменяются относительно мало, от 1,71 до 1,80. Это дало возможность А. Ф. Капустинскому предположить единое для всех типов структур и формул соединений уравнение энергии решетки:

$$U = - \frac{\alpha z_M z_X}{2(r_M + r_X)} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \tag{I.37}$$

в знаменателе которого межатомное расстояние представлено суммой радиусов ионов r_M и r_X , определенных для к. ч.=6 (табличные значения радиусов). Используя для α значение 1,745, т. е. A структуры типа NaCl, близкое к среднему значению для всех структурных типов в табл. I.6 при $n = 9$ и $N e_0^2 / \text{Å} = 329,7 \text{ ккал/моль}^2$, А. Ф. Капустинский получил свое известное

¹ (\bar{R}) — межатомные расстояния в долях расстояний в структуре типа NaCl (координационные числа 6; 6).

² Более точное значение этой энергии 332,06 ккал/моль.

уравнение в окончательной форме:

$$U_K = -256 \frac{mz_M z_X}{r_M + r_X} \text{ ккал/моль.} \quad (I.38)$$

Следовательно, все полиморфные модификации данного соединения имеют по уравнению (I.38) одинаковую энергию. Этот принципиальный недостаток, однако, не очень важен, так как точность первоначальных уравнений Борна также, как правило, недостаточна для расчета теплот полиморфных превращений.

Несмотря на меньшую точность, чем исходного уравнения Борна — Ланде, уравнение Капустинского оказалось очень удобным и было широко применено многими авторами. На его основе А. Ф. Капустинский сформулировал второй принцип кристаллохимии, который по существу отражает характер зависимости энергии решетки от состава: «энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются количеством его структурных единиц, их размерами, их валентностями, а в ряде случаев и поляризационными свойствами атомов» [31]. Смысл примечания о поляризационных свойствах будет рассмотрен нами позже.

Несколько позже А. Ф. Капустинский [32] перестроил свое уравнение на основе уравнения Борна — Майера

$$U_K = -287 \frac{mz_M z_X}{r_M + r_X} \left(1 - \frac{0,345}{r_M + r_X}\right). \quad (I.39)$$

Здесь для ρ использовано единое среднее значение 0,345 Å. Точность этого уравнения несколько выше, чем предыдущего. Через некоторое время А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский [33] предложили уточненный вариант формулы (I.39), заметив, что показатель отталкивания ρ не есть постоянная величина, а может быть связан с суммой радиусов ионов эмпирическим уравнением $\rho = 0,345 - 0,00435 (r_M + r_X)^2$. Подставляя эту зависимость в (I.39), получим окончательно.

$$U_{K\bar{A}} = U_K + 0,00435 U_K (r_M + r_X) = U_K + 1,25 m z_M z_X. \quad (I.40)$$

Все приведенные выше уравнения энергии решетки относятся к бинарным соединениям. Поэтому важной проблемой является расчет энергии более сложных соединений.

Уравнение (I.39) оказалось возможным применить для расчета энергии решетки комплексного соединения, если r_X (или r_M) рассматривать как радиус комплексного иона (так называемый термохимический радиус). Большая сводка термохимических радиусов комплексных анионов и катионов дана в [34, 35].

Недавно Р. Г. Гребенщикова показал [36], что в уравнении Капустинского для комплексной решетки множитель при величине, обратной сумме радиусов, может рассматриваться как эмпирический коэффициент, постоянный для группы однотипных соединений

$$U_K = \frac{k}{r_M + r_X}. \quad (I.41)$$

Были предложены также пути приближенной оценки полных энергий решетки сложных соединений. Первым из них было предложение А. Е. Фермана представить энергию решетки как сумму вкладов отдельных ионов — энергетических коэффициентов (ЭК) [37]:

$$U_\Phi = 256 \sum_{i=1}^m \text{ЭК}_i, \quad \text{где } \text{ЭК}_i = \frac{z_i^2}{2r_i}. \quad (I.42)$$

Значения ЭКов отдельных ионов были определены из энергий решеток при произвольном выборе для иона кислорода ЭК (O^{2-}) = 1,55. Точность системы ЭКов была невысока, так как легко показать, что не существует строгого перехода от (I.38) к (I.42). Кроме того, ЭКи не давали возможности определить тепловые эффекты важных реакций обмена (об этих реакциях см. подробнее в главе VII). Тем не менее, система ЭКов сыграла свою важную роль в классификации и систематике многих свойств элементов, особенно тех, которые определяют их геохимическое поведение [37].

А. Ф. Капустинский [38], пытаясь математически оформить идею А. Е. Ферсмана о разложении энергии решетки на ионные вклады более точным образом, предложил систему кристаллохимических электроотрицательностей (ЭО), связанных с энергией решетки уравнением

$$U = \sum_{i=1}^l (\chi_M - \chi_X)^2, \quad (I.43)$$

где χ_M и χ_X — кристаллохимические ЭО, рассчитанные на одну связь, l — количество связей. Значения χ Капустинский получил, положив произвольно $\chi(F^-) = 1$, из экспериментальных значений энергий решеток. Как легко заметить, представление (I.43) чрезвычайно близко повторяет по форме известное уравнение Полинга, исходное для вывода его системы ЭО [39]

$$\Delta = (\chi_M - \chi_X)^2, \quad (I.44)$$

где Δ есть теплота реакции



т. е. разность энергии полярной связи $M - X$ и полусуммы энергий ковалентных связей $M - M$ и $X - X$:

$$\Delta = E_{M-X} - \frac{1}{2}(E_{M-M} + E_{X-X}). \quad (I.46)$$

Поэтому ЭО Полинга являются характеристикой промежуточного (между ионным и ковалентным) характера химической связи. Неудача системы кристаллохимических ЭО Капустинского определялась с самого начала тем, что она была извлечена из значений энергии решетки, являющихся следствием чисто ионной модели строения кристаллов. Позже, однако, мы увидим, что энергия сцепления кристалла действительно зависит от ЭО отдельных атомов, но гораздо более сложным образом.

П. В. Грушвицкий [40] предложил рассчитывать энергию сложных кристаллов, деля формулу соединения на нейтральные группировки ионов и суммируя энергии этих группировок; последние можно найти, например, по уравнению Капустинского. Этот способ в принципе пренебрегает теплотами образования сложных соединений из более простых.

Подобный, но существенно эмпирический способ расчета предложили Хагинс и Сан [41] для кислородных соединений общего типа $M_m M'_m M''_m \dots O_n$:

$$U = \sum_M m_M u_M, \quad (I.47)$$

где m_M — число металлических (некислородных) атомов сорта M в формуле, u_M — характеристическая для атома M константа. Каждое значение u_M есть мера уменьшения энергии, когда один грамм-атом иона M с эквивалентным количеством ионов O^{2-} переходит из газообразного состояния в простой или сложный твердый окисел, в котором ближайшими соседями M являются только атомы кислорода.

Энергетическая константа $u_{Ca^{2+}}$ была зафиксирована просто как энергия решетки СаО. Это позволило найти u других неокислородных атомов в гидроксидах, сульфатах, карбонатах кальция и т. д. как разности этой величины и полной энергии решетки. Далее нетрудно было определить u_M и многих других катионов путем сопоставления энергий решеток однотипных соединений. Было установлено, что u_M не являются строго постоянными величинами, в частности, u ионов кремния и фосфора довольно значительно зависят от их доли в формулах силикатов и фосфатов соответственно, причем таким образом, что они почти линейно уменьшаются с увеличением отношения числа этих атомов к числу атомов кислорода. Это вполне понятно, так как теплоты образования из окислов, более крупные в случае более сложных соединений, включаются в этом расчете в энергетическую константу неокислородных атомов. Несколько позднее идею Хаггинса и Сана применил к рассмотрению энергий решеток силикатов Келлер [42].

6. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИЙ РЕШЕТОК

В квантовомеханических расчетах энергий сцепления твердых тел широко используются два независимых метода: схема Гайтлера — Лондона и схема Гунда — Малликена — Блоха [17]. Собственно, те же самые подходы применяются и для расчета электронной структуры и энергий отдельных молекул. Основная общая черта этих методов заключается в представлении волновой функции многоатомной системы (молекулы, кристаллы) с помощью волновых функций отдельных атомов (или ионов), которые обычно известны в том или ином приближении.

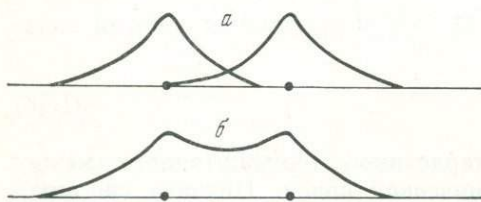


Рис. 5. Схематическое изображение волновой функции двухатомной молекулы a — к методу Гайтлера — Лондона: электронам в двухатомной молекуле соответствуют отдельные волновые функции, центрированные на ядрах атомов; b — к методу Блоха — Гунда — Малликена: каждому электрону связи отвечает волновая функция, симметрично распределенная вокруг обоих ядер

В методе Гайтлера — Лондона предполагается, что атомные (ионные) волновые функции локализуются вблизи отдельных атомов, как это показано на рис. 5 на примере двухатомной молекулы. В общем случае системы из n невзаимодействующих (на первом этапе) атомов, каждый из которых, например атом i , обладает валентным электроном на атомной орбитали $\varphi_i(j)$, полная волновая функция всей системы представляется произведением отдельных функций

$$\Psi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_c(3)\dots\varphi_i(j)\dots\varphi_n(t) = \prod\varphi_i(j). \quad (I.48)$$

В этом случае энергия системы будет равна сумме энергий отдельных атомов (ионов) в соответствии с уравнением

$$E_1 = \frac{\int \Psi_1^* H \Psi_1 d\tau}{\int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau} = E_a + E_b + \dots + E_n, \quad (I.49)$$

так как полный гамильтониан системы H есть сумма гамильтонианов для отдельных атомов:

$$H = H_a + H_b + \dots + H_n, \quad (I.50)$$

а интегрирование проводится по координатам отдельных атомов во всем пространстве.

При сближении атомов на равновесные расстояния (образование кристалла или молекулы) валентные электроны начинают перераспределяться между ними («менять хозяина») и, следовательно, наряду с волновой функцией (I.48), столь же законной будет и функция ψ_2 , в которой электроны 1 и 2 переставлены местами

$$\psi_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \dots \varphi_i(j) \dots \varphi_n(t). \tag{I.51}$$

Число таких разрешенных функций будет определяться числом перестановок электронов между отдельными атомами. Общее решение уравнения Шредингера можно записать в виде линейной комбинации

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_i\psi_i + \dots + c_m\psi_m, \tag{I.52}$$

в которой коэффициенты c_1, c_2, \dots, c_m определяются вариационным методом из условия минимума полной энергии $E = \frac{\int \psi H \psi^* d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau}$ относительно всех коэффициентов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} &= 0, & \frac{\partial E}{\partial c_2} &= 0, \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial E}{\partial c_m} &= 0. \end{aligned} \tag{I.53}$$

Решение этой системы относительно коэффициентов c определяет как волновую функцию, так и минимальную энергию E . Энергия связи атомов (или ионов, т. е. энергия решетки) будет тогда разностью между полной энергией и суммой энергий атомов (I.49)

$$U = E - E_1 = E - E_a - E_b - \dots - E_n. \tag{I.54}$$

В схеме Блоха, которая в применении к молекуле носит название метода молекулярных орбиталей (метод МО Гунда — Малликена), с самого начала исходят из предположения, что каждый валентный электрон в кристалле движется в поле всех атомных остовов (см. рис. 5, б). Одноэлектронная волновая функция записывается тогда как линейная комбинация (суперпозиция) атомных орбиталей АО (приближение МО ЛКАО):

$$\psi(1) = c_a\varphi_a(1) + c_b\varphi_b(1) + \dots + c_n\varphi_n(1), \tag{I.55}$$

где c_a, c_b, \dots, c_n — коэффициенты, характеризующие долю участия каждой из АО в одноэлектронной функции Блоха. У одинаковых атомов эти коэффициенты, конечно, одинаковы. Для периодической кристаллической решетки функции Блоха имеют вид [17]:

$$\psi(1) = \chi(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{k} \vec{r}}, \tag{I.56}$$

где \vec{r} — радиус-вектор с компонентами x, y, z , функция $\chi(\vec{r})$ имеет периодичность решетки, а \vec{k} — так называемый волновой вектор, который можно выразить через параметры обратной решетки. Полное решение уравнения Шредингера в модели Блоха есть произведение всех одноэлектронных волновых функций типа (I.55). Коэффициенты c в (I.55) определяются с помощью вариационного принципа, аналогичного (I.53). Этот метод, который часто называется также приближением сильной связи, оказался чрезвычайно удобным для описания зонной структуры кристаллических веществ, а также электронной структуры и энергии молекул [43, 44].

Для кристаллов, построенных из атомов или ионов с заполненными оболочками (атомы благородных газов или ионы с благородно-газовыми оболочками), методы Гайтлера — Лондона и Блоха тождественны [17]. Считают

поэтому, что квантово-механический расчет энергий решетки и ряда других свойств (межатомное расстояние, сжимаемость) ионных кристаллов производится в рамках приближения Гайтлера — Лондона. Впервые такой расчет для кристалла гидрида лития LiH был проделан Хиллераасом еще на заре квантовой механики [45]. Позже Лёвдин развил этот метод до более высокой степени приближения и применил его к некоторым фторидам щелочных металлов [46, 47]. Энергия решетки определяется как разность полной энергии и энергии свободных компонентов (ионов):

$$U = E - (E_1 + E_2). \quad (I.57)$$

Энергия решетки, как и в классической теории Борна, оказалась состоящей из двух основных частей — электростатического притяжения и энергии отталкивания

$$U = U_M + U_{от}. \quad (I.58)$$

Если, однако, первый член U_M — маделунговское кулоновское притяжение точечных зарядов решетки полностью совпадает с классическим

$$U_M = -\frac{Ae_0^2}{R},$$

то второй — энергия отталкивания $U_{от}$ — весьма отличается от классического по структуре и состоит из трех вкладов:

$$U_{от} = U' + U_{обм} + U_S, \quad (I.59)$$

где U' — поправка к энергии Маделунга, связанная с тем, что ионы на самом деле не точечные заряды, а имеют некоторую определенную пространственную протяженность; $U_{обм}$ — собственно квантовомеханическая обменная энергия, обязанная обмену электронами между заполненными электронными оболочками отдельных ионов; U_S или S -энергия связана с перекрыванием между электронными орбиталями, отдельные вклады в нее стремятся к нулю, когда соответствующий интеграл перекрывания $S_{\mu\nu}$ между орбиталями μ и ν становится малым. Собственно говоря, первые два члена в (1.59) U' и $U_{обм}$ дают еще притяжение и только S -энергия имеет знак отталкивания, т. е. все силы отталкивания между ионами возникают из-за перекрывания. Итак, энергия отталкивания в квантовомеханической теории состоит из трех членов, которые частично компенсируют друг друга.

Т а б л и ц а I.7

Составляющие энергии решетки (ккал/моль) некоторых хлоридов щелочных металлов

Кристаллы	U_M	U'	$U_{обм}$	U_S	U	$U_{эксп}$
LiCl	-216,2	+5,8	-12,7	+35,4	-187,7	-198,1
NaCl	-210,7	-7,8	-34,4	+69,7	-183,2	-182,8
KCl	-188,0	-18,3	-53,7	+93,1	-166,9	-164,4

В табл. I.7 приведено соотношение различных вкладов в энергию решетки хлоридов Li, Na и K.

Результаты этой таблицы соответствуют равновесному межатомному расстоянию, однако квантовомеханические расчеты могут быть проведены для различных расстояний между ионами, и тогда минимальное значение энергии будет определять теоретическое равновесное расстояние. Это дает также

путь теоретического расчета сжимаемостей и упругих постоянных кристаллической решетки. В табл. I.8 сравниваются теоретические параметры решеток и соответствующие им энергии решетки, а также сжимаемости β с экспериментальными данными (при 0°K) для тех щелочных галогенидов, которые были рассчитаны Левдиным [46, 47].

Т а б л и ц а I.8

Сравнение расчетных данных с экспериментальными для некоторых щелочных галогенидов

Кристалл	$R, \text{ \AA}$	$U, \text{ ккал/моль}$	$\beta \cdot 10^{-3}, \text{ кбар}^{-1}$	Кристалл	$R, \text{ \AA}$	$U, \text{ ккал/моль}$	$\beta \cdot 10^{-3}, \text{ кбар}^{-1}$
LiCl	5,37/2	187,7	4,2	LiF	4,79/2	199,5	4,0
	5,09/2	199,0	2,7		3,99/2	244,0	1,4
NaCl	5,50/2	183,2	4,6	NaF	4,58/2	205,1	3,7
	5,58/2	183,0	3,3		4,105/2	214,0	5,2
KCl	6,17/2	166,9	6,0				
	6,23/2	166,0	4,8				

Можно констатировать хорошее согласие теории с экспериментом во всех случаях (за исключением LiF)¹. Как заметил Лёвдин [46], квантовомеханическая энергия отталкивания $U_{от}$ как функция межатомного расстояния может быть представлена в экспоненциальной форме

$$U_{от}(R) = \text{const } e^{-R/\rho}, \tag{I.60}$$

как в теории Борна — Майера. Он определил также квантовомеханическое значение показателя отталкивания ρ , приведенное в табл. I.9.

Т а б л и ц а I.9

Квантовомеханические значения показателя отталкивания, соответствующие равновесному межатомному расстоянию (\AA)

Кристалл	ρ	ρ_{B-M}	Кристалл	ρ	ρ_{B-M}
LiCl	0,356	0,332	LiF	0,337	0,244
NaCl	0,362	0,328	NaF	(0,340)	0,288
KCl	0,349	0,324			

Для сравнения в этой таблице приведены также классические значения ρ_{B-M} . Можно отметить весьма хорошее согласие двух рядов значений. Лёвдин, однако, подчеркнул, что, несмотря на общее совпадение характера зависимости энергии решетки от межатомного расстояния в классической и квантовомеханической теориях, между ними остается одно принципиальное различие. Оно заключается в том, что квантовомеханическая энергия содержит, помимо парных взаимодействий ионов, еще и так называемый многочастичный потенциал, т. е. энергетические члены, которые зависят одновременно от положений трех и более ионов. Это потенциал центрального типа, зависящий только от межатомных расстояний. Хотя парные взаимодействия являются преобладающими, трехчастичные взаимодействия важны, а четырехчастичные и более высокие члены дают только малые вклады (см. также раздел 2 настоящей главы).

¹ Различные пути улучшений расчетов для LiF рассмотрены ниже.

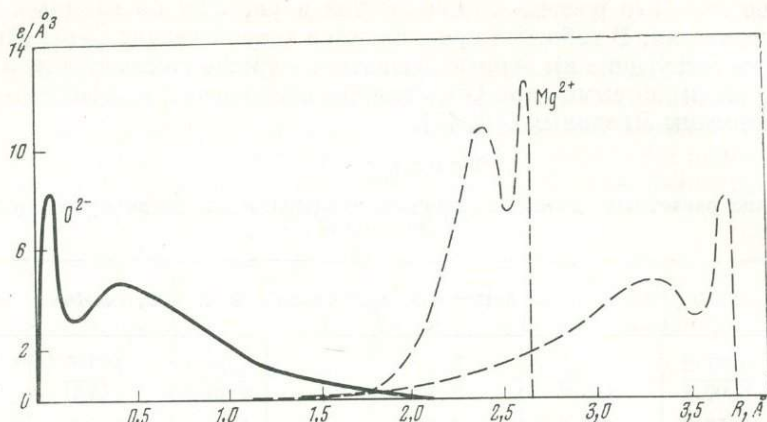


Рис. 6. Распределение электронной плотности в окиси магния вдоль расстояния $O - O$

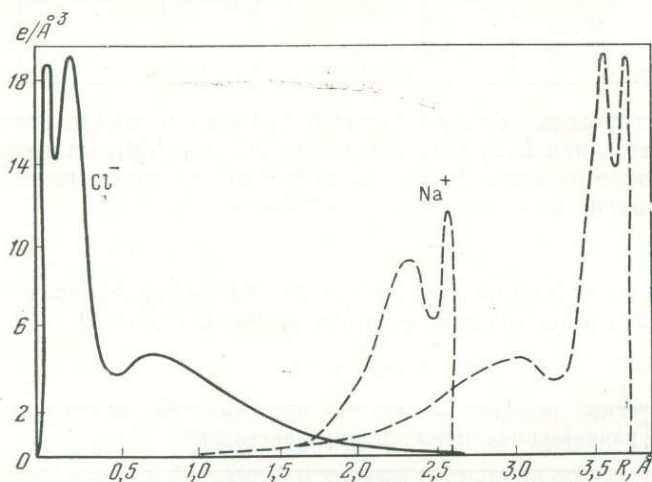


Рис. 7. Распределение электронной плотности в хлориде натрия в направлении $Cl - Cl$

Сильное влияние на величину многочастичного потенциала оказывают относительные размеры положительных и отрицательных ионов. Когда их отношение стремится к 1, то многочастичный потенциал убывает (хотя перекрывание в этом направлении увеличивается). Для ионных кристаллов с малым положительным и крупным отрицательным ионом (например $LiCl$) многочастичная энергия порядка $10-20$ ккал/моль с отрицательным знаком, т. е. обеспечивает небольшое добавочное притяжение, но эта величина быстро уменьшается, когда ионы становятся все более близкого размера.

Хотя Лёвдин учел отталкивание ионов только в первой координационной сфере (ближайших соседей), согласие его теории с опытом было удивительно хорошим. Значительный интерес представляло изучить влияние взаимодействий более далеких соседей (более высокого порядка) на теоретические значения энергии и других свойств, так как пренебречь этими взаимодействиями полностью не представляется возможным. Это становится очевидным, если обратиться к схемам радиального распределения электронной плотности ионов в $NaCl$ и MgO (рис. 6, 7), а также интегралам перекрывания внешних орбиталей соседей до 4 порядка в кристалле $NaCl$ [48] — табл. I.10.

Как видно из этих рисунков и таблицы, перекрывание вторых соседней-анионов — весьма значительно и, следовательно, их взаимодействие следует

Т а б л и ц а I.10

Интегралы перекрывания S орбиталей соседей разного порядка в кристалле NaCl

Порядок соседей	Межионное расстояние, Å	Ионная пара	Тип орбиталей	S
1	2,65	Na ⁺ —Cl ⁻	2s—3pσ	0,058787
2	2,65·√2	Cl ⁻ —Cl ⁻	3pσ—3pσ	-0,091248
2	2,65·√2	Na ⁺ —Na ⁺	2pσ—2pσ	-0,000228
3	2,65·√3	Na ⁺ —Cl ⁻	2s—3pσ	0,003589
4	2,65·2	Cl ⁻ —Cl ⁻	3pσ—3pσ	-0,019483
4	2,65·2	Na ⁺ —Na ⁺	2pσ—2pσ	-0,000002

учитывать. Даже взаимодействие анионов — соседей 4-го порядка — должно быть заметной величиной, хотя и много меньше. И, наоборот, взаимодействиями катионов — соседей 2-го и более высоких порядков — можно с успехом пренебречь.

В недавних работах [48—50] был проделан учет отталкиваний вторых соседей-анионов в кристаллах NaF, NaCl и MgO. Результаты этих вычислений представлены в табл. I.11—I.16 и на рис. 8 и 9. В них даются составляющие энергии решетки как функции межатомного расстояния, отдельно приведены вклады вторых соседей в энергию отталкивания. Можно видеть, что учет взаимодействий анион — анион очень важен, так как в кристалле NaF они составляют 0,6—0,7 от энергии отталкивания ближайших соседей, а для NaCl и MgO в 3—4 и 2—3 раза соответственно больше, чем энергия отталкивания в первой координационной сфере. С учетом отталкивания только первых соседей получается обычно равновесное межатомное расстояние, несколько меньшее, но близкое к экспериментальному, и соответствующая

Т а б л и ц а I.11

Энергия решетки NaCl, рассчитанная с учетом отталкивания только ближайших соседей (ккал/моль)

$R, \text{Å}$	U_M	U'	$U_{\text{обм}}$	U_S	$\square U_{\text{от}}$	U
2,380	-243,8	-27,4	-114,2	220,3	78,7	-165,1
2,645	-219,5	12,2	48,6	98,1	37,3	182,2
2,910	-199,5	5,6	18,7	44,7	20,4	179,1
3,174	-182,9	2,6	6,5	20,6	11,5	174,4
3,438	-188,8	1,2	2,3	9,5	6,0	162,8
3,703	-156,8	0,5	0,8	4,4	3,1	153,7

Т а б л и ц а I.12

Энергия отталкивания вторых соседей (анионов) в кристалле NaCl (ккал/моль)

$R, \text{Å}$	U'	$U_{\text{обм}}$	U_S	$U_{\text{от}}$	$R, \text{Å}$	U'	$U_{\text{обм}}$	U_S	$U_{\text{от}}$
2,380	-40,7	-116,5	457,5	300,3	3,174	-2,1	-8,5	30,6	20,0
2,645	-15,1	-49,2	186,2	121,8	3,438	-0,8	-3,5	12,4	8,1
2,910	-5,7	-20,6	75,6	49,4	3,703	-0,3	-1,5	5,0	3,3

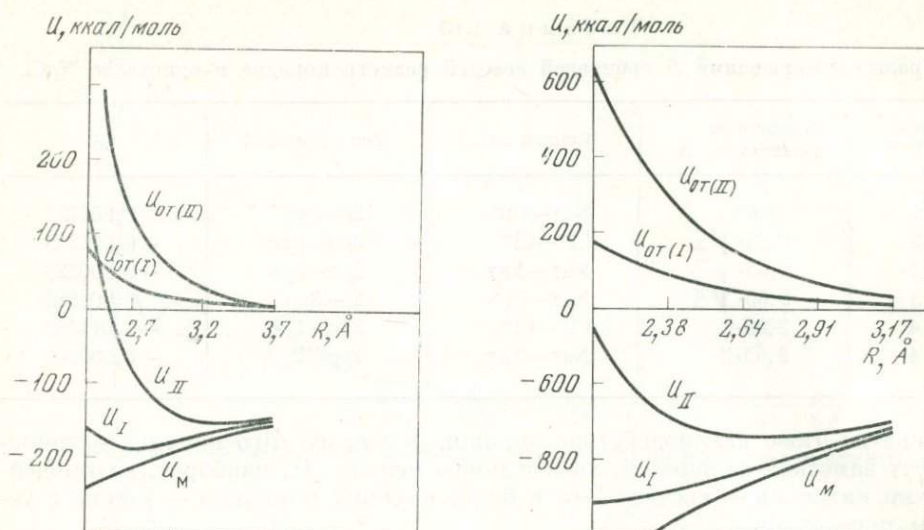


Рис. 8. Энергия решетки NaCl в зависимости от R

$U_{(I)}$ — с учетом отталкивания только ближайших соседей $U_{OT(I)}$; $U_{(II)}$ — с учетом отталкивания как первых, так и вторых соседей $U_{OT(II)}$; U_M — маделунговская энергия

Рис. 9. Энергия решетки MgO в зависимости от R

$U_{(I)}$ — с учетом отталкивания только ближайших соседей $U_{OT(I)}$; $U_{(II)}$ — с учетом отталкивания как первых, так и вторых соседей $U_{OT(II)}$; U_M — маделунговская энергия

ему минимальная энергия, почти равная экспериментальной. Однако это совпадение с опытом оказывается, к сожалению, кажущимся, и учет отталкивания вторых соседей нарушает его: равновесное расстояние становится слишком большим, а энергия решетки — слишком малой по абсолютной величине (табл. I. 13).

Можно предположить, что отчасти это расхождение связано с использованием в расчетах волновых функций ионов так называемого нулевого приближения — волновых функций свободных ионов. Несомненно, что волновая функция ионного кристалла (распределение электронной плотности) несколько модифицируется по сравнению с суперпозицией волновых функций ионов. В работе [51] было показано, что подбором волновых функций ионов в LiF таким образом, чтобы они по возможности точно передавали наблюдаемый диамагнетизм этого соединения, т. е. были некоторыми функциями ионов в

Т а б л и ц а I.13

Полная энергия решетки NaCl с учетом взаимодействия ближайших и вторых соседей (ккал/моль)

$R, \text{Å}$	U_M	U'	$U_{обм}$	U_S	$U_{от}$	U
2,380	-243,8	-68,1	-230,7	677,8	379,0	+135,2
2,645	-219,5	-27,4	-97,8	284,3	159,1	-60,4
2,910	-199,5	-11,3	-39,3	120,3	69,7	-129,8
3,174	-182,9	-4,7	-15,0	51,3	31,6	-151,4
3,438	-168,8	-2,0	-5,8	22,0	14,1	-154,7
3,703	-156,8	-0,8	-2,3	9,5	6,3	-150,4

Т а б л и ц а I.14

Энергия решетки MgO, рассчитанная с учетом отталкивания только ближайших соседей (ккал/моль)

$R, \text{ \AA}$	U_M	U'	$U_{обм}$	U_S	$U_{от}$	U
2,116	-1097,3	23,2	-111,9	263,0	174,4	-922,9
2,380	-975,4	12,8	-51,5	123,4	84,7	-890,7
2,645	-877,8	7,0	-24,3	59,6	42,3	-835,6
2,910	-798,0	3,8	-12,0	29,5	21,3	-776,4
3,174	-731,2	2,0	-5,9	15,0	11,1	-720,1

Т а б л и ц а I.15

Энергия отталкивания вторых соседей (анионов) в кристалле MgO (ккал/моль)

$R, \text{ \AA}$	U'	$U_{обм}$	U_S	$U_{от}$
2,116	-76,5	-139,1	674,0	458,4
2,380	-32,6	-60,7	297,0	203,7
2,645	-14,0	-27,3	133,7	92,3
2,910	-6,1	-12,9	61,3	42,3
3,174	-2,6	-6,1	28,4	19,7

Т а б л и ц а I.16

Полная энергия решетки MgO с учетом взаимодействий ближайших и вторых соседей (ккал/моль)

$R, \text{ \AA}$	U_M	U'	$U_{обм}$	U_S	$U_{от}$	U
2,116	-1097,3	-53,3	-250,9	937,0	632,8	-464,5
2,380	-975,4	-19,8	-112,2	420,3	288,4	-687,0
2,645	-877,8	-7,0	-51,7	193,2	134,5	-743,3
2,910	-798,0	-2,3	-24,9	90,8	63,6	-734,5
3,174	-731,2	-0,6	-11,9	43,4	30,9	-700,3

кристалле, можно добиться почти полного согласия с опытом (табл. I.17). Затем Ямашита [52] применил более оправданный теоретически путь: он использовал при расчете энергии решетки LiF волновую функцию F^- с тремя параметрами, которые определил вариационным методом из условия минимума полной энергии (I.53). Волновая функция F^- с найденными таким путем параметрами есть, очевидно, функция иона в кристалле, в отличие от свободного иона. Он обнаружил некоторое сжатие отрицательного иона в этом кристалле. Этот вывод позже был неоднократно подтвержден как на примере LiF, так и на других примерах. Сжатие в кристалле отрицательных ионов и расширение положительных сейчас довольно надежно установлено и экспериментальными методами (см. главу III).

Наиболее законченные расчеты электронного строения и энергии решетки кристалла LiF в чисто ионном приближении были выполнены в работе [53]. В ней были опробованы три приближения; во всех из них учитывалось

Т а б л и ц а I.17

Сводка различных приближений в теоретических расчетах LiF

№ п/п	Характеристика приближения	R, Å	U, ккал/моль	$\beta \cdot 10^{-3}$, кбар ⁻¹	Литературный источник
1	Экспериментальные значения (0° К)	2,00	244	1,4	—
2	Простой расчет по теории возмущений	1,79	247	1,8	[51]
3	То же, но волновые функции ионов ортогонализированы	2,58	188	4,8	[51]
4	Волновые функции ионов подобраны с помощью экспериментального диамагнетизма	2,01	242	1,7	[51]
5	Вариация параметров в волновой функции F ⁻	2,00	239	1,96	[52]
6	Самосогласованные волновые функции свободных ионов без учета обмена	2,40	200	4,0	[47]
7	Самосогласованные волновые функции свободных ионов с учетом обмена	2,10	222	1,3	[48]
8	Учет некоторой доли ковалентной связи	1,89	247	—	[54]
9	Улучшенные самосогласованные волновые функции с обменом	2,06	240	1,7	[53]
10	Масштабное преобразование самосогласованной (с обменом) 2p-функции F ⁻	2,02	241	1,7	[53]
11	Совместное масштабное преобразование 2p-функции F ⁻ и всех волновых функций свободных ионов	2,01	242	1,7	[53]

отталкивание только ближайших соседей, так как из данных [52] следовало что в этом кристалле слабым взаимодействием ионов F⁻ — вторых соседей — можно пренебречь. Сначала было использовано обычное приближение свободных ионов с точными волновыми функциями, рассчитанными до высокой степени самосогласования (пункт 9 в табл. I.17). Оно дало весьма близкое к опытному значение энергии решетки, но несколько завышенное межатомное расстояние. Затем в волновую функцию 2p-электронов ионов F⁻ был введен один параметр (так называемый масштабный фактор), который требовалось определить вариационным путем. Этот параметр $\eta = 1 + \sigma$, где σ гораздо меньше 1, допускает сжатие или расширение радиальной части 2p-волновой функции F⁻ (в зависимости от знака σ). В этом приближении энергия решетки выражается в виде

$$U = U_0 + \sigma U_1 + \sigma^2 U_2, \quad (I.61)$$

где U_0 — энергия решетки в приближении свободных (недеформируемых) ионов, U_1 и U_2 — поправки к энергии, обязанные деформации ионов F⁻. Оптимальное значение σ_{\min} должно отвечать минимуму энергии по условию

$$\frac{dU}{d\sigma} = U_1 + 2\sigma_{\min} U_2 = 0. \quad (I.62)$$

Отсюда

$$\sigma_{\min} = -\frac{U_1}{2U_2} \quad (I.63)$$

и, следовательно, энергия решетки становится

$$U = U_0 - \frac{U_1^2}{4U_2}. \quad (I.64)$$

Из уравнений (I.63) и (I.64) можно сразу сделать следующие выводы: во-первых, поскольку параметр σ мал, то $U_1 \ll U_2$ и, во-вторых, так как U должна быть меньше U_0 , то поправка U_2 должна иметь положительный знак. Энергию

$$U_g = \frac{U_1^2}{4U_2} \quad (\text{I.65})$$

можно назвать энергией деформации.

В табл. I.18 приведены значения различных вкладов в энергию решетки кристалла LiF для небольшого интервала межатомных расстояний. Из таблицы можно заключить, что энергия деформации, хотя она и мала по абсолютной величине, тем не менее довольно существенно сдвигает минимум энергии решетки в сторону более правильного значения межатомного расстояния (окончательные результаты этого приближения см. в пункте 10 табл. I.17). Кроме того, нужно отметить, что положительный знак параметра σ указывает на некоторое сжатие иона F^- в кристалле.

Т а б л и ц а I.18

Различные составляющие квантомеханической энергии решетки LiF, рассчитанной с изменением масштаба $2p$ -функции F^- (ккал/моль)

$R, \text{ \AA}$	U_M	$U_{от}$	U_0	U_1	U_2	σ	U_g	U
1,957	-296,6	58,5	-238,1	260,6	5020	0,0260	3,4	-241,5
2,010	-288,8	49,2	-239,5	223,9	4996	0,0224	2,5	-242,0
2,063	-281,4	41,4	-239,9	192,3	4975	0,0193	1,9	-241,8
2,116	-274,3	34,9	-239,4	164,9	4957	0,0166	1,4	-240,8
2,169	-267,6	29,4	-238,2	141,4	4942	0,0143	1,0	-239,3

Наконец, в третьем, наилучшем, приближении авторов [53] применено, наряду с масштабным преобразованием $2p$ -функции F^- , и общее масштабное преобразование всех ионных волновых функций. Хотя это третье приближение¹ и немного улучшает окончательный результат (пункт 11, табл. I.17), оно несет существенные отличия от предыдущего. Первое из них относится к выводу о некотором небольшом расширении иона Li^+ в кристалле, при сохранении сжатия F^- . Второе, и более важное, отличие состоит в том, что только в этом, третьем приближении энергия решетки удовлетворяет теореме вириала

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \Delta V \quad (\text{I.66})$$

(для равновесного значения R) и следующим из нее соотношениям:

$$-U = \Delta T, \quad 2U = \Delta V, \quad U = \Delta T + \Delta V, \quad (\text{I.67})$$

по которым энергия решетки (с отрицательным знаком) должна быть равна изменению кинетической энергии ΔT при образовании кристалла, а соответствующее изменение потенциальной энергии ΔV вдвое больше по абсолютной величине. На роль теоремы вириала при трактовке механизма сцепления ионных кристаллов впервые указали Фреман и Левдин [55]. Они подчеркнули, что кинетическая энергия увеличивается в кристалле по сравнению со

¹ В этом последнем приближении согласие с опытом можно считать полным, если учесть небольшую добавку за счет вандерваальсовой ($-4,5$ ккал/моль) и нулевой (3 ккал/моль) энергий.

свободными ионами, тогда как потенциальная энергия уменьшается и обеспечивает устойчивость кристалла.

В табл. I.19 показано на примере галогенидов Na, как можно эмпирически, по Фреману и Левдину, представить разложение энергии решетки на отдельные составляющие кинетического и потенциального типа. Основной особенностью этого способа трактовки является необходимость предположить в составе потенциальной энергии ΔV , наряду с маделунговской энергией U_M , также сравнимую с ней по величине и одинаковую по знаку энергию V , обязанную конечным размерам (неточечности) ионов (*extension energy*).

Т а б л и ц а I.19

Эмпирическая трактовка энергии решетки на основе теоремы вириала
(ккал/моль)

Кристалл	U	ΔT	$\Delta V = U_M + V$		Кристалл	U	ΔT	$\Delta V = U_M + V$	
			U_M	V				U_M	V
NaF	-214	214	-250	-178	NaBr	-174	174	-194	-154
NaCl	-183	183	-206	-160	NaI	-163	163	-179	-147

Точные расчеты типа третьего приближения работы [53] для LiF оставляют мало возможностей для улучшений, как можно видеть из табл. I.17. Тем не менее Гримли [54] пытался ввести поправку на частичную ковалентность в кристалле LiF. Для этого он предположил некоторое участие в связи $2s$ -орбитали Li, которая совершенно свободна в чисто ионном приближении. Волновая функция кристалла выражается тогда, как линейная комбинация $6N$ $2p$ -орбиталей F и $2N$ $2s$ -орбиталей Li, а энергия решетки становится равной

$$U = U_0 + U_h, \quad (1.68)$$

где U_0 — энергия решетки в чисто ионном приближении, а U_h — поправка за счет ковалентности. В расчете [54] U_0 была равной $-246,5$ ккал при $R = 1,89$ Å, а U_h составляла только 0,1% от U_0 , т. е. около $-0,2$ ккал (см. пункт 8 табл. I.17). Эффекты ковалентности дают добавочное притяжение между ионами в первой координационной сфере, но зато дополнительное отталкивание между соседями второго порядка — анионами и катионами, так что оба вклада почти точно погашают друг друга.

Этот результат можно было заранее ожидать, так как LiF — почти предельно ионный кристалл. Однако для других соединений, с более крупным отклонением от ионного типа связи, поправка этого рода может стать весьма существенной. Примером таких веществ служит гидрид лития — LiH. Ряд приближений в квантовомеханических расчетах для этого кристалла сведен в табл. I.20. Лундквист [56] провел последовательно тщательный учет большого числа взаимодействий (отталкивание соседей до 6-го порядка) и ввел вариационный параметр (эффективный заряд ядра $Z - S$, S — константа экранирования) в волновую функцию иона водорода $\varphi(1s) = N \exp[-(Z - S)/r]$, где N — нормировочный множитель, r — расстояние электрона от ядра. Оптимальное значение $Z - S$ было равным 0,7208 вместо 0,6875 для свободного иона, что указывает на некоторое сжатие иона водорода в кристалле. Этот эффект, как мы отмечали, обычен для отрицательных ионов. Несмотря на почти точное значение равновесного межатомного расстояния в лучшем чистом ионном приближении работы [56] (пункт 6 табл. I.20), минимальное значение энергии решетки отличается от экспериментального на 20 ккал/моль. Когда же через некоторое время в работе [57] была вве-

Т а б л и ц а I.20

Сводка различных приближений в квантовомеханических расчетах энергии решетки ZnH

№ п/п	Характеристика приближения	R, Å	U, ккал/моль	Литературный источник
1	Экспериментальные данные	2,042	219	—
2	Простые водородоподобные волновые функции ионов	2,11	218	[45]
3	Перекрытие только между ближайшими соседями	2,25	199	[56]
4	Перекрытие между соседями 1-го и 2-го порядков	2,17	196	[56]
5	Перекрытие между соседями 1-, 2- и 4-го порядков	2,08	204	[56]
6	Перекрытие между соседями до 6-го порядка включительно. Варьирование волновой функции иона водорода	2,05	199	[56]
7	Учет ковалентности связи	2,06*	224	[57]

* Межатомное расстояние выбрано близким к экспериментальному

Т а б л и ц а I.21

Сравнение результатов некоторых квантовомеханических вычислений с экспериментом

Кристалл	Метод расчета		Экспериментальное значение	Литературный источник
	I	II		
NaF	$\frac{2,27^*}{227,6}$	$\frac{2,43}{211,9}$	$\frac{2,302}{214,4}$	[48]
NaCl	$\frac{2,70}{182,4}$	$\frac{3,38}{155,0}$	$\frac{2,796}{182,6}$	[49]
CaF ₂	$\frac{5,450}{625}$	—	$\frac{5,562}{617}$	[61]
MgO	$\frac{2,42}{923}$	$\frac{2,70}{747}$	$\frac{2,106}{907-976}$	[50]
MnO	$\frac{2,41}{832}$	$\frac{2,27}{796}$	$\frac{2,217}{923}$	[58, 59]
ZnS	$\frac{—}{590}$	$\frac{—}{916}$	$\frac{2,341^{**}}{819-865}$	[60]

* Числитель — R, Å; знаменатель — U, ккал/моль

** Расчет для экспериментального межатомного расстояния.

дена поправка на частичную ковалентность химической связи в LiH, подобная поправке Гримли для LiF, то энергетическая добавка U_h в уравнении (I.68) оказалась весьма велика — 25 ккал/моль. Это очень приблизило результаты расчета к опыту (пункт 7 табл. I.20).

Другим примером являются расчеты энергии решетки кристалла MnO [58, 59]. Хотя оболочка иона Mn^{2+} ($3d^5$) только наполовину заполнена, было предположено, что и в этом случае пригоден метод Гайтлера — Лондона. В первом приближении [58] в аналитические $3d$ -орбитали Mn^{2+} был введен один параметр, который затем определялся вариационным путем. Оконча-

тельные результаты этого приближения¹ приведены в табл. I.21. Можно видеть, что отклонения от опыта значительны как для R , так и для U . Во втором, улучшенном приближении [59] (см. табл. I.21) допускалось также варьирование одного параметра в $2p$ -волновой функции O^{2-} . В этом варианте межатомное расстояние, соответствующее минимуму энергии (796 ккал/моль), заметно приближалось к наблюдаемому, однако разность экспериментальной и рассчитанной энергии решетки против ожиданий увеличилась (рис. 10).

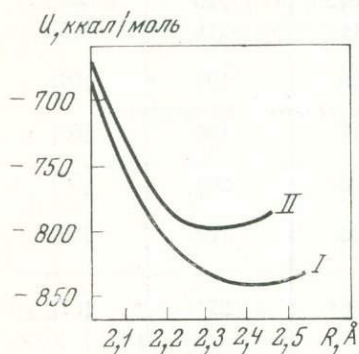


Рис. 10. Энергия решетки MnO как функция межатомного расстояния (приближения I и II)

ближении линейную комбинацию ионной и ковалентной волновых функций). Таким образом, квантовомеханические вычисления для ряда кристаллов подтверждают представления о существенном отклонении характера химической связи в них от чисто ионного типа. Эта проблема будет занимать центральное место на всем пути изложения в настоящей работе.

7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ВЫРАЖЕНИЙ ДЛЯ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ КАК ФУНКЦИИ МЕЖАТОМНОГО РАССТОЯНИЯ

Как классические уравнения Борна — Майера (I.12), так и квантовомеханические расчеты дают уравнение решетки ионного кристалла как функцию межатомного расстояния $U(R)$. До сих пор мы сравнивали эти расчеты с экспериментальными данными для равновесного состояния при обычном давлении и $T = 0$ или 298° , т. е. при практически постоянном значении R .

Имеется, однако, принципиальная возможность проверить экспериментально справедливость этих уравнений для довольно широкого ряда межатомных расстояний. Она заключается в сопоставлении теоретического расчета зависимости относительного изменения объема элементарной ячейки кристалла от давления и соответствующих экспериментальных данных.

Напомним читателю, что первая производная свободной энергии Гиббса

$$G = F + PV \quad (I.69)$$

(F — свободная энергия Гельмгольца, P — давление, V — объем) по объему при постоянной температуре есть

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + P + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (I.70)$$

¹ Следует указать, что в оригинале неправильно указано значение 812 ккал/моль, соответствующее экспериментальному $R = 2,217 \text{ Å}$, как вычисленное значение энергии решетки, тогда как минимальное $U = 838 \text{ ккал/моль}$ (при $R = 2,41 \text{ Å}$).

Иначе

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (I.71)$$

так как

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (I.72)$$

Именно на последнее термодинамическое соотношение и опирается дальнейшее рассмотрение. Для свободной энергии Гельмгольца ионного кристалла часто используется известное приближение Гильдебранда, в котором

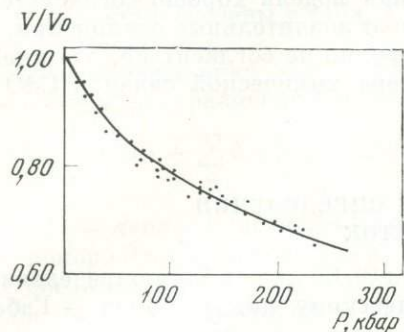


Рис. 11. Сжимаемость NaCl (точки — эксперимент, сплошная линия — ионная теория)

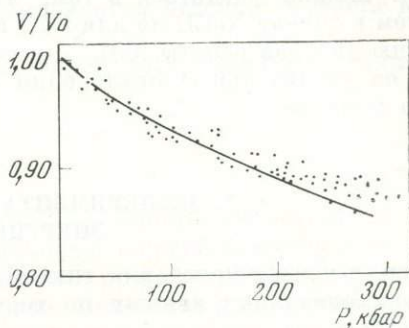


Рис. 12. Сжимаемость CdO (точки — эксперимент, сплошная линия — ионная теория)

предполагается, что внутренняя энергия (энергия решетки) может быть представлена суммой двух частей, одна из которых зависит только от объема (межатомных расстояний), а вторая — только от температуры (колебательная энергия):

$$F(V, T) = U(V) + U(T) - TS(V, T), \quad (I.73)$$

где $S(V, T)$ — энтропия кристалла.

Ясно, что $U(V)$ — это не что иное, как энергия решетки $U(R)$, которой мы здесь интересуемся. Далее получаем для давления как функции объема при постоянной температуре $P(V)$ следующее выражение [62]:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial U(V)}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \frac{\partial U}{\partial V} + T \frac{\alpha}{\beta}, \quad (I.74)$$

где $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ — коэффициент термического расширения; $\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ — коэффициент сжимаемости. Чтобы найти явное выражение $P(V)$, надо знать функцию $U(V)$. Используя для энергии решетки кубического кристалла выражение Борна — Майера (I.10), в котором межатомное расстояние R выражено через V/V_0 — относительное изменение объема при давлении P (V_0 — объем при атмосферном давлении), получим из (I.74) явное выражение для $P(V)$:

$$P(V) = \frac{T\alpha}{\beta} - \frac{M}{x} \left\{ \frac{AM^{1/3}}{(V/V_0)^{4/3}} + \frac{6CM^2}{(V/V_0)^3} + \frac{8DM^{3/2}}{(V/V_0)^{11/3}} - \frac{B}{\rho M^{1/3} (V/V_0)^{2/3}} \exp \left[- \frac{(V/V_0)^{1/3}}{\rho M^{1/3}} \right] \right\}, \quad (I.75)$$

где $M = 2n/a_0^3$, a_0 — период элементарной ячейки при атмосферном давлении, n и x — константы, зависящие от типа кристаллической структуры (например, для типа NaCl $n = 4$, $x = 6$, для типа CsCl $n = (4/3)^{3/2}$, $x = (8/3)^{1/2}$). Для расчета $P(V)$ при ненулевых температурах используются значения α и β при некотором одном значении температуры, так как вообще вклад члена $T\alpha/\beta$ мал (порядка 3—4 кбар), что позволяет использовать это приближение без больших погрешностей.

На рис. 11 и 12 приведены экспериментальные измерения зависимости относительного объема V/V_0 от P для NaCl и CdO [63]. Линия изображает теоретическую зависимость, следующую из ионной теории энергии решетки (I.75). Можно убедиться в том, что ионная модель хорошо согласуется с опытом в случае NaCl, но для CdO возникают значительные отклонения. По мнению авторов работы [63], с которым трудно не согласиться, это указывает на значительные отклонения характера химической связи в CdO от чисто ионного.

8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИЙ РЕШЕТОК

Энергия решетки кристалла типа M_kX_l (при 0° К) может быть определена из экспериментальных данных по термохимическому циклу Борна — Габера [64, 65]:

$$U_0 = \Delta H_{298}^0 - \sum_M \Delta H_{298}^0(M) - \sum_X \Delta H_{298}^0(X) - \sum_M I + \sum_X F - \\ - \int_0^{298} C_p(MX) dT + \sum_{M, X} \int_0^{298} C_p(M, X) dT, \quad (I.76)$$

где ΔH_{298}^0 — теплота образования кристаллического соединения из элементов при стандартных условиях, $\sum_M \Delta H_{298}^0(M)$, $\sum_X \Delta H_{298}^0(X)$ — суммы теплот образования газообразных атомов металлов (k атомов M) и металлоидов (l атомов X) соответственно из элементов в стандартных состояниях, $\sum_M I$ — сумма всех потенциалов ионизации всех катионов, $\sum_X F$ — сумма значений

средства к электронам всех анионов. Два последние интеграла учитывают изменение теплосодержания при переходе от стандартной температуры к 0° К, причем первый из них есть изменение теплосодержания кристалла, а последний — изменение теплосодержания газа индивидуальных ионов. Этот последний интеграл легко вычисляется, так как теплоемкость одного моля идеального газа $C_p(M) = C_p(X) = 5/2 R = 5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и

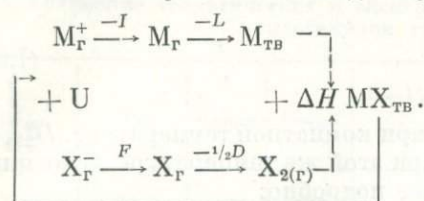
$\int_0^{298} C_p(M) dT = 1,5 \text{ ккал/г-ат}$. Для расчета энергии решетки при комнатной температуре U_{298} предпоследний интеграл в (I.76) следует отбросить.

Для соединения типа MX , где M и X — одновалентные атомы, например, щелочной металл и галоген, цикл Борна — Габера может быть записан в следующем виде:

$$U_{298} = \Delta H_{298} - L_{298} - \frac{1}{2} D_{298} - I + F, \quad (I.77)$$

где L — теплота сублимации металла M , D — энергия диссоциации двух-

атомной молекулы металлоида X_2 , в соответствии с круговым процессом:



Все необходимые для расчета U_{298} щелочных галогенидов экспериментальные данные сведены в табл. 1.2. Суммированием отдельных этапов получают значение U_{298} .

Экспериментальная энергия решетки может быть получена также из другого цикла (уравнение Фаянса):

$$U_{298} = \Delta H_S + \sum_M \Delta H_M^h + \sum_X \Delta H_X^h, \quad (1.78)$$

где ΔH_S — теплота растворения, ΔH_M^h и ΔH_X^h — теплота гидратации отдельных ионов. Этот процесс важен для получения энергий решеток комплексных соединений, так как многие комплексные ионы устойчивы в растворе, но не могут быть изучены в газовой фазе. Сочетание уравнения Фаянса (1.78) и уравнения Капустинского (1.38) позволяет найти неизвестные термодимические радиусы комплексных анионов. Кроме того, легко определить также и теплоты образования этих комплексных ионов $[X]$ в газообразном состоянии, используя уравнение:

$$U = \Delta H_{298} - \sum_M (\Delta H_M + I) - \sum_{[X]} \Delta H_{[X]}, \quad (1.79)$$

где второй член справа обозначает сумму теплот образования катионов, обычно известную из опыта, а третий — сумму теплот образования газообразных комплексных анионов.

Как показал К. Б. Яцимирский [66], можно найти значительное число термодимических радиусов комплексных ионов сравнением энергий однотипных решеток с общим комплексным ионом:

$$\Delta U = U_1 - U_2 = (\Delta H_{298}^0)_1 - (\Delta H_{298}^0)_2 + \sum_M [(\Delta H_M + I)_2 - (\Delta H_M + I)_1]. \quad (1.80)$$

Поскольку необходимые для вычисления ΔU (1.80) данные обычно известны, то, подставляя вместо U_1 и U_2 соответствующие уравнения Капустинского, найдем неизвестный радиус комплексного аниона (или катиона). Именно этим способом определено большинство термодимических радиусов комплексных анионов и катионов [34].

Эмпирическим путем, с использованием рассмотренных выше термодимических циклов, могут быть введены и некоторые поправки в уравнение Капустинского, если левую сторону уравнения (1.80) представить, вслед за Р. Г. Гребенчиковым [36], в виде:

$$\Delta U = kmz_M z_X \left(\frac{1}{r_1 + r_x} - \frac{1}{r_2 + r_x} \right). \quad (1.81)$$

Затем сравнивая экспериментальные энергии решеток однотипных соединений с общим комплексным ионом X , можно найти эмпирический множитель k , характерный для данной группы соединений. Так было найдено, что для ортосиликатов $k = 256$ ккал/моль, т. е. точно совпадает с константой первоначального уравнения Капустинского, а для диортосиликатов $k = 225$ ккал/моль, что очень значительно отличается от нее [36]. Можно пред-

ставить также еще один циклический процесс для расчета экспериментальной энергии решетки

$$U_{298} = L_{298} - D_{298} - \sum_M I + \sum_X F, \quad (I.82)$$

где L_{298} — теплота сублимации кристалла при комнатной температуре, D_{298} — энергия разрыва связей молекулы M_kX_l при этой же температуре. Этот цикл может быть записан также несколько более подробно:

$$U = -(L_{пл} + L_{исп}) - D - \sum_M I + \sum_X F, \quad (I.83)$$

где теплота сублимации представлена приближенно как сумма теплот плавления и испарения: $L \simeq L_{пл} + L_{исп}$. В этом случае, однако, трудно отнести рассчитанное значение энергии решетки к определенной температуре.

9. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ. СРОДСТВО АНИОНОВ К НЕСКОЛЬКИМ ЭЛЕКТРОНАМ

В настоящее время проведено очень много теоретических (в различных приближениях) и экспериментальных оценок энергий решеток различных соединений. Сводки этих данных приводятся в многочисленных обзорах [67—72, 15, 16]. Сравнительно небольшое место было уделено, однако, вопросу о точности расчетных формул и о возможностях экспериментальных оценок. В связи с этим в широких кругах исследователей, по-видимому, распространено в значительной степени ошибочное мнение о высокой точности уравнений энергии решетки. На этот факт не раз обращали внимание [67, 73—77]. Недавно подобные аргументы были детализированы в работах [78, 79].

Ряд выводов из анализа точности и границ применимости уравнений энергии решетки, представляющих для дальнейшего существенное значение, приводится ниже. Если для кристаллов щелочных галогенидов, которые из всех соединений наиболее адекватно описываются ионной моделью, формула Борна — Майера (I.10) дает результаты, приближенно на 4% меньшие, чем экспериментальные значения (см. табл. 1.2), причем согласие может быть значительно улучшено в приближении Борна — Майера — Хаггинса (табл. I.3), то для галогенидов меди, например, ошибка составляет уже 7—10%. Эта ошибка настолько велика, что она сравнима по порядку величины с теплотами образования этих соединений [80].

Приближенные формулы, например формула Капустинского (I.38), связаны, конечно, с еще большей ошибкой: 5—6% для солей типа MX и MX_2 , если катион M имеет электронную оболочку инертного газа, и до 10—15%, если катион образует недостроенную d -оболочку (переходные металлы) или 18-электронную оболочку (ионы типа «купро») [33]. Авторы [33] объяснили это возрастающее отклонение ролью поляризации, которая особенно велика в соединениях элементов с 18-электронной невалентной оболочкой. Полезно использовать какую-либо меру эффекта поляризации. Подобной мерой качественного характера может служить, например, сумма потенциалов ионизации валентных электронов. Известно, что она заметно возрастает в направлении от благородногазовых катионов (например Na^+) к катионам типа купро (например Cu^+) вместе с ростом поляризующей способности. Переходные элементы занимают промежуточное положение.

Для иллюстрации сделанных выше замечаний мы приводим табл. I.22, взятую из работы [77]. В ней сравниваются теоретические (I.10) и экспериментальные (I.77) значения энергий решеток некоторых галогенидов типа MX . Сравнение показывает, что вместе с ростом потенциалов ионизации I_M

Т а б л и ц а I.22

Сравнение теоретических и экспериментальных энергий решеток некоторых галогенидов типа MX (*ккал/моль*)

Соединение	I_M	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{теор}}$	$\Delta = U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}$	Соединение	I_M	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{теор}}$	$\Delta = U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}$
CsF	89,8	173	176	-3	RbBr	—	157	156	1
RbF	96,3	185	183	2	KBr	—	165	161	4
KF	100,0	195	193	2	NaBr	—	178	176	2
NaF	118,5	217	215	2	TlBr	—	173	164	9
TlF	140,8	198	—	—	AgBr	—	217	197	20
AgF	174,7	231	219	12	CuBr	—	232	208	24
CsCl	—	155	153	2	CsI	—	143	143	0
RbCl	—	162	162	0	RbI	—	149	148	1
KCl	—	171	168	3	KI	—	156	152	4
NaCl	—	185	184	1	NaI	—	167	164	3
TlCl	—	176	167	9	TlI	—	168	159	9
AgCl	—	219	203	16	AgI	—	214	190	24
CuCl	178,1	234	216	18	CuI	—	229	199	30
CsBr	—	151	150	1					

Т а б л и ц а I.23

Сравнение теоретических и экспериментальных энергий решеток некоторых галогенидов типа MX₂ (*ккал/моль*)

Соединение	ΣI_M	$U_{\text{теор}}$	$U_{\text{эксп}}$	$\Delta = U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}$	Соединение	ΣI_M	$U_{\text{теор}}$	$U_{\text{эксп}}$	$\Delta = U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}$
BaF ₂	350,7	561	566	5	MgBr ₂	—	513	575	62
SrF ₂	385,6	592	588	-4	MnBr ₂	—	522	583	61
CaF ₂	413,2	622	624	2	FeBr ₂	—	530	607	77
MgF ₂	522,9	684	695	11	CoBr ₂	—	536	624	88
PbF ₂	511,3	584	595	11	CaI ₂	—	455	492	37
MnF ₂	532,0	662	662	0	MgI ₂	—	486	548	62
FeF ₂	554,6	681	696	15	TlI ₂	470,2	486	548	62
CdF ₂	597,1	634	662	28	MnI ₂	—	481	563	82
CoF ₂	574,4	688	708	20	FeI ₂	—	493	589	96
ZnF ₂	630,7	688	710	22	CoI ₂	—	502	605	103
HgF ₂	672,8	626	655	29	PbI ₂	—	460	510	50
CuF ₂	645,9	627	727	100	CdI ₂	—	477	576	99

атомов-металлов растет и ошибка теории. Кроме того, ошибка в общем увеличивается и с уменьшением сродства к электрону атома-галогена, т. е. от F к I. Совершенно аналогично положение и для галогенидов двухвалентных металлов, табл. 1.23 [81, 82]. Расхождение теории и эксперимента достигает здесь еще больших значений, например, 10—20% для иодидов типа MI₂. Правда, ситуация в этих примерах несколько осложняется эффектами кристаллического поля для соединений переходных элементов, однако общий вывод неизменен.

Как было принято еще в ранний период [67], отклонения теории от опыта, ведущие себя столь закономерным образом, должны быть связаны с отклоне-

ниями типа химической связи в кристаллах от чисто ионного. Естественно предположить, что с ростом потенциалов ионизации металла, т. е. с увеличением его способности удерживать собственные электроны, возрастает ковалентность химической связи. Собственно говоря, тот же эффект обозначался ранее с помощью терминов концепции поляризации: увеличение роли поляризации полностью соответствует росту доли ковалентности связи. В. Клемм в 1930 г. ввел отношение $\gamma = U_{\text{эксп}}/U_{\text{теор}}$ для оценки влияния поляризации. Он показал, что значение γ изменяется от 1 до 1,5, причем увеличивается с ростом поляризующей силы катиона и поляризуемости аниона [37]. Итак, можно утверждать, что значительная часть ошибок ионной теории происходит из-за неполной ионности химической связи. Как показывают дальнейшие примеры, они достигают иногда больших величин.

Признание связи величины отклонения $\Delta = U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}$ с увеличением доли ковалентности связи вызвало ряд более или менее удачных попыток ввести поправки в формулы ионной теории, не меняя их существа. Так, К. Б. Яцимирский [83] предложил в 1948 г. следующее уравнение:

$$U = U_{\text{К}} + 250 [0,5 + 0,002(E_{\text{М}} - 2E_{\text{Х}} - U_{\text{К}})]^2, \quad (I.84)$$

где $U_{\text{К}}$ — энергия решетки Капустинского (I.38), $E_{\text{М}} = \sum_{\text{М}} I + 1/4\Theta$ (Θ — характеристическая температура металла М), $E_{\text{Х}} = F - 1/2 D (X - X)$; $D (X - X)$ — энергия диссоциации молекулы X_2 .

Позже в работе [84] Яцимирский дал такое эмпирическое выражение для учета поправки на ковалентность:

$$U = U_{\text{К}} + \alpha \left(\sum_{\text{М}} I + \sum_{\text{Х}} F \right) - \beta \quad (I.85)$$

(α и β — эмпирические постоянные). Мамулов предположил [85] эмпирическую связь с радиусом аниона:

$$U = U_{\text{К}} (\alpha' + \beta' r_a). \quad (I.86)$$

Наконец, в работе Ян-Пи-цэн [86] появились следующие поправки к уравнению Капустинского

$$U = U_{\text{К}} [1 + 0,23 (\chi_{\text{М}} - 0,35\chi_{\text{Х}})], \quad (I.87)$$

где $\chi_{\text{М}}$ и $\chi_{\text{Х}}$ — электроотрицательности металла и металлоида соответственно. Уравнение (I.85) имело некоторое обоснование в приближенном квантово-химическом анализе частичной полярности химической связи методом валентных связей [87]. Приемы же, подобные (I.84), (I.86), (I.87), носят чисто эмпирический характер и, по-видимому, не могут быть сколько-нибудь строго обоснованы.

Другое, очень важное, ограничение в определении и применении энергии решетки состоит в том, что экспериментальное значение U может быть найдено последовательным путем с помощью цикла Борна — Габера (I.76) только для галогенидов и гидридов (среди бинарных соединений). Этот факт — следствие того, что двукратно и более высокозаряженные отрицательные ионы (например, O^{2-} , N^{3-} и т. д.) не существуют, по крайней мере в свободном виде, и поэтому не может быть измерено их сродство к электронам, которое входит в цикл Борна — Габера. Отрицательные значения этого сродства, которые часто указываются, являются фиктивными (на это указывает и их знак, который для реальных величин должен быть положительным) и получены теоретическим путем с помощью рассчитанных величин энергий решетки U и цикла (I.76):

$$\sum_{\text{Х}} F = -U_{\text{теор}} - \Delta H_{298}^0 + \sum_{\text{М}} \Delta H(\text{М}) + \sum_{\text{Х}} \Delta H(\text{Х}) + \sum_{\text{М}} I. \quad (I.88)$$

В табл. I.24 собраны некоторые оценки сродства к двум и более электронам атомов VI и V групп периодической системы. Можно видеть, что ΣF — постоянно большие отрицательные величины, т. е. отрицательные двухзарядные ионы O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} и трехзарядный N^{3-} не могут в свободном виде существовать. В то же время однозарядные отрицательные ионы всех этих элементов экспериментально надежно установлены и определено их сродство

Т а б л и ц а I.24

Теоретические оценки (I.88) энергий сродства к электронам некоторых элементов VI и V групп (ккал/г-ион)

Процесс	Сродство к электронам
$O \rightarrow O^{2-}$	-156 ± 10 [88]; -142 ± 2 [89]; -179 ± 8 [91]
$O^- \rightarrow O^{2-}$	-210 [88]
$S \rightarrow S^{2-}$	-80 [88]; -89 [89]; $-94,5 \pm 2,7$ [92]
$S^- \rightarrow S^{2-}$	-104 [88]
$Se \rightarrow Se^{2-}$	-97 [88]; -101 [89]
$Se^- \rightarrow Se^{2-}$	-137 [88]
$N \rightarrow N^{3-}$	-511 ± 57 [90]

к электрону. Оно составляет, например для кислорода, 33,8 ккал, а для серы — 47,7 ккал [88]. Этим объясняется тот факт, что теплота процесса $X^- \rightarrow X^{2-}$ больше по абсолютной величине, чем процесса $X \rightarrow X^{2-}$. Таким образом, следует заключить, что теоретические энергии решеток кристаллов с зарядами анионов, большими единицы, не имеют экспериментального аналога в виде цикла (I.76). Следовательно, процесс превращения этих кристаллов в бесконечно разреженный газ многозарядных ионов (I.4) является полностью гипотетическим, поэтому вычисление энергий решеток таких соединений не имеет ясного физического смысла.

Т а б л и ц а I.25

Разброс значений U (ккал/моль), определенных разными способами

Соединение	U	Соединение	U	Соединение	U
MgO	907—976	ZnS	819—865	Al ₂ O ₃	3663—3708
CaO	816—876	ZnO	917—990	MgCO ₃	696—771
SrS	675—696	SnO ₂	2300—2850	ZnCO ₃	693—775
BaSe	617—666	TiO ₂	2430—2960	NaNO ₃	162—178

Накопление различного рода ошибок в расчетах и эмпирических оценках энергий решеток приводит в итоге к очень большим неопределенностям в окончательных результатах. В табл. I.25 приведены крайние значения оценок энергий решеток некоторых соединений различными способами, в основном из [70] (для комплексных соединений даны энергии комплексных решеток). Из таблицы видно, что среднее расхождение крайних значений близко к 10%, хотя отдельные отклонения составляют даже 20% (например, для SnO₂, TiO₂). Абсолютные ошибки также очень велики. Можно привести примеры того, как чрезвычайно большие отклонения рассчитанных значений U от экспериментальных ведут к совершенно неправильным следствиям. Так, экспери-

ментальная энергия решетки α -кварца SiO_2 составляет 3110 ккал/моль ($\Sigma F(\text{O}^{2-}) = -142$ ккал/моль), а тщательный расчет с учетом сжимаемости кварца для определения индивидуального значения показателя отталкивания [82] дает лишь 2182 ккал/моль, что отвечает ошибке почти 50%. В связи с этим рассчитанная с помощью цикла (I.76) теплота образования кварца оказывается равной совершенно невероятной величине +670 ккал/моль (ср. с опытным значением $H_{298}^0 = -217$ ккал/моль).

10. СТАБИЛИЗАЦИЯ И ДЕСТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ИОНАХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Заключение об отсутствии многозарядных одноатомных анионов не означает нестабильности многозарядных многоатомных анионов. В табл. I.26 приведены некоторые данные из книги К. Б. Яцимирского [34] о теплотах образования ряда комплексных анионов в газообразном состоянии и водном растворе. Можно видеть, что даже анионы с двумя и тремя отрицательными зарядами вполне устойчивы ($\Delta H_{\text{обр}}^0$ отрицательны), особенно в водном растворе. Конечно, сродство их к электронам, как правило, нельзя получить экспериментально, так как нейтральные группировки вроде $(\text{SO}_4)^0$ не существуют.

Т а б л и ц а I.26

Теплоты образования комплексных ионов (ккал/г-ион)

Ион	Состояние	$-\Delta H_{298}^0$	Ион	Состояние	$-\Delta H_{298}^0$
OH^-	Газ	40,5	SO_4^{2-}	Газ	178,0
	Жидкость	54,7		Жидкость	215,8
O_3^-	Газ	80,0	CrO_4^{2-}	Газ	182,0
	Жидкость	49,2		Жидкость	207,9
MnO_4^-	Газ	174,0	PO_4^{3-}	Газ	50,0
HSO_4^-	Газ	246,0		Жидкость	297,6
CO_3^{2-}	Газ	47,0	AsO_4^{3-}	Газ	-20
	Жидкость	160,5	SiO_4^{4-}	Газ	(-350)

Нестабильными становятся лишь очень высокозарядные ионы, например SiO_4^{4-} и AsO_4^{3-} . Целый ряд подобных оценок имеется также в работах Гребенщикова [36, 94]. Таким образом, энергии комплексных решеток во многих случаях — величины, которым могут быть в принципе сопоставлены экспериментальные оценки, обычно с помощью термодинамического изучения растворимости кристалла, по уравнению Фаянса (I.78).

Если нестабильность двукратно и более высокозаряженных анионов в свободном состоянии является твердо доказанным фактом, то вопрос о возможности существования таких ионов в кристаллах значительно более сложен. Дело в том, что электростатическое поле решетки может в принципе стабилизировать те состояния отрицательного иона, которые отвечают непрерывному спектру (несвязанным состояниям валентного электрона) свободного иона. Ряд расчетов показывает, что это действительно так. В работе [95] был использован вариационный метод для минимизации энергии кристалла MgO в предположении его ионного строения ($\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$). Волновая функция внешней $2p$ -оболочки иона O^{2-} была задана в аналитическом виде с несколькими параметрами, которые определялись из условия минимума энергии

(1.53). Авторы [95] установили, что этот подход указывает на стабильность иона O^{2-} в кристалле. Подобным вариационным методом Жилич [96] нашел, что ион O^{2-} в ионной модели кристалла Cu_2O обладает вполне устойчивой внешней электронной оболочкой.

Позже Уотсон [97] рассмотрел специальную модель такой стабилизации: он поместил ион O^{2-} в поле потенциала, создаваемого заряженной сферой радиуса $1,4 \text{ \AA}$ (ионный радиус кислорода) с центром в ядре атома O и зарядами $+1$ и $+2$. Такой модельный потенциал, введенный Уотсоном по предложению известного специалиста в области квантовой теории строения вещества Слейтера, моделирует как притяжение (для внутренних частей иона), так и отталкивание (для внешней области)¹. Оказалось, что сферы с обоими вариантами зарядов заметно стабилизируют ион O^{2-} . Так, например, в сфере с зарядом $+1$ потенциал ионизации $2p$ -электрона этого иона, волновые функции которого были рассчитаны методом самосогласованного поля, оценивается значением одноэлектронной энергии: $-E_{2p} = 2,18 \text{ эв} = 50,2 \text{ ккал}$. Эта величина может служить хорошей мерой сродства кислорода ко второму электрону. Можно видеть, что она указывает на достаточную стабильность аниона в поле противоположно заряженной сферы (модельном кристаллическом потенциале). Смысл этого явления нетрудно понять: дополнительный («кристаллический») потенциал положительного знака, центрированный в ядре отрицательного иона, создает добавочную силу притяжения для всех его электронов, в том числе валентных, и обеспечивает его устойчивость как многозарядного аниона. Следует, правда, заметить, что радиус модельной сферы ($1,4 \text{ \AA}$) в работе Уотсона значительно меньше, чем обычные межатомные расстояния в окислах и солях кислородных кислот.

Этот несомненно существующий эффект стабилизации многозарядных анионов электростатическим потенциалом кристаллической решетки может служить серьезным аргументом в пользу ионной модели строения кристалла и иногда используется в качестве такого аргумента. Несмотря на всю его весомость, он не может быть окончательным. Действительно, поскольку отрицательный анион получает свои дополнительные электроны от положительных ионов — катионов, которыми он окружен в кристалле, то важнейшую роль в суждениях о реальности ионного типа связи в каждом конкретном случае должен играть анализ соотношения сродства анионов к чужим электронам, усиленного электростатическим полем кристалла и сродства катионов к собственным электронам. Последнее, как нетрудно теперь показать, ослабляется кристаллическим полем, так как катион находится в эффективном потенциале отрицательного знака, который отталкивает от ядра его собственные, в том числе валентные, электроны. Как мы увидим ниже (глава III), это явление имеет непосредственное отношение к расширению катионов и сжатию анионов в поле кристалла. Однако даже уменьшенное сродство (потенциалы ионизации) катиона может оказаться достаточно большим по сравнению со сродством аниона, даже с учетом его усиления, чтобы не позволить совершиться полному переносу электронов от катиона к аниону.

Итак, становится ясным, что вопрос о степени близости электронного распределения в кристалле к предельно ионному типу должен рассматриваться с точки зрения борьбы двух основных конкурирующих друг с другом сил: электростатического притяжения разноименных зарядов, которое стабилизирует ионную структуру, и стремления атомов (катионов) сохранять электронную структуру нейтрального атома (принцип электронейтральности Л. Полинга). В дальнейшем мы увидим, что равновесие этих двух сил обычно наступает не при полном, а лишь при частичном переносе электронной плотности от катиона к аниону.

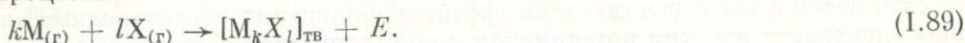
¹ Свойства этого потенциала будут подробнее рассмотрены в главе III.

Заметим также, что принципиальная возможность существования двухзарядных отрицательных ионов в кристаллах не опровергает тем не менее сделанного ранее заключения о гипотетичности термохимического цикла (1.76), так как величина $\sum_X F$, входящая в него, относится к анионам X в свободном состоянии.

11. ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ, ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВКЛАДОВ

Ряд принципиальных соображений, высказанных ранее, показывает, что понятие энергии решетки имеет ограниченную ценность. Важнейшие возражения против широкого применения этого понятия следующие: 1) весьма частые отклонения от чисто ионной модели распределения электронной плотности; 2) отсутствие экспериментальных методов определения энергии решетки в случае соединений с многозарядными ионами.

Эти обстоятельства достаточны для того, чтобы поставить задачу ввести новую энергетическую характеристику кристалла, которая, во-первых, не зависела бы от каких-либо предположений о характере химической связи и, во-вторых, могла бы быть экспериментально определена для любых веществ. Таким инвариантом является энергия, или теплота атомизации (*atomization energy*), т. е. энергия, которая выделяется при образовании кристалла из бесконечно разреженного газа индивидуальных атомов, в соответствии с процессом



Экспериментальное значение энергии атомизации определяется следующим циклом:

$$E_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \sum_M \Delta H_{298}^0(M) - \sum_X \Delta H_{298}^0(X) - \\ - \int_0^{298} C_p(M_kX_l) dT + \sum_{M, X} \int_0^{298} C_p(M, X) dT, \quad (1.90)$$

где обозначения те же, что и для цикла Борна — Габера (1.76).

Сравнение двух циклов (1.76) и (1.90) сразу показывает, что энергия атомизации отличается от энергии решетки на сумму потенциалов ионизации и сродства к электрону всех атомов, из которых построено соединение:

$$U - E = - \sum_M I + \sum_X F. \quad (1.91)$$

Отсутствие в цикле (1.90) часто принципиально неопределимой из опыта величины $\sum_X F$ показывает, что энергия атомизации может быть экспериментально найдена для всех типов твердых тел без исключения. Ее можно считать также и на основе другого цикла:

$$E = -L - D(M_kX_l), \quad (1.92)$$

где L — теплота сублимации кристалла, $D(M_kX_l)$ — энергия диссоциации молекулы M_kX_l в газовой фазе. Из (1.92) ясно, что, например, для металлов энергия атомизации — просто теплота сублимации металла. Очевидно также, что, по определению, энергия атомизации является полным аналогом энергии связи молекул. Дополнительный аргумент в пользу ценности величины E состоит в том, что практически все молекулы, в том числе и щелочных гало-

генидов, диссоциирует на атомы, а не на ионы, т. е. цикл (I.92) отвечает реальному физическому процессу.

Энергии атомизации рассчитывались с помощью (I.92) в целом ряде работ, однако вполне последовательно они были введены и сравнены с энергиями решетки в книге Зейтца [17], а еще раньше важность этой величины и многие ее преимущества перед энергией решетки были подчеркнуты в работах Б. Ф. Ормонта [98—100].

Теоретическое вычисление E не требует постулирования определенного типа связи, как в случае энергии решетки. Поэтому мы будем исходить из того, что в общем случае кристалл неорганического соединения обладает характером связи, промежуточным между крайними ионным и ковалентным. Это предполагает существование лишь частичного переноса валентных электронов от электроположительного атома (металла) к электроотрицательному (металлоиду). В результате такого переноса на атомах возникают некоторые нецелочисленные заряды, которые называются эффективными зарядами атомов. Более точное определение эффективных зарядов и их связь с другими характеристиками валентности атомов мы дадим ниже (глава V), а сейчас введем отношение ϵ эффективных зарядов $z\epsilon$ к предельно ионным z , которое в большинстве случаев (но не всегда, см. главу V) совпадает с так называемой степенью ионности связи. Таким образом, распределение зарядов в кристалле M_kX_l может быть изображено формулой $M_k^{\epsilon l+}X_l^{\epsilon k-}$.

Рассмотрим теперь подробнее, с какими вкладами в энергию атомизации связан процесс частичного переноса электронов в кристалле. Начнем с того, что за исходное состояние примем бесконечно разреженный газ атомов. Отрыв ϵl электронов от каждого атома M в кристалле M_kX_l потребует затраты энергии, связанной определенным образом с потенциалами ионизации M , а присоединение ϵk электронов к каждому атому X освободит энергию, некоторым образом связанную с его сродством к электрону. Не выясняя сейчас явного вида этих зависимостей, чем мы займемся ниже, обозначим суммарное изменение энергии системы в результате этого процесса переноса зарядов ΔE . Кроме того, совершенно очевидно, что кристалл с распределением зарядов $M_k^{\epsilon l+}X_l^{\epsilon k-}$ будет подобен ионному кристаллу, если рассматривать только электростатическое взаимодействие указанных зарядов, т. е. ионный вклад в E есть

$$E_k = - \left[\frac{A}{R} - \varphi(R) \right] \epsilon^2, \quad (\text{I.93})$$

где первый член обозначает маделунговское притяжение эффективных зарядов, а второй — отталкивание этих зарядов, определяемое одним из потенциалов (I.6), (I.10) (I.17) — (I.21).

Существенно новым по сравнению с чисто ионной моделью здесь является то, что в процессе частичного переноса электронной плотности образуется плотность перекрытия, сконцентрированная в области между соседними атомами M и X и обеспечивающая связывание ковалентного характера. Так, в ковалентных кристаллах, например, алмазе, в котором эффективные заряды атомов равны 0, тем не менее осуществляется прочное связывание за счет такого перекрытия волновых функций соседних атомов. Поэтому мы примем сейчас без дальнейшего доказательства, которое будем искать позднее, что существует также некоторый ковалентный вклад E_k в энергию атомизации кристалла E . Вводя также в рассмотрение обычным путем вандерваальсовы силы, приходим к выводу, что имеется некоторая доля энергии $E_{VV} = - \frac{C'}{R^6} - \frac{D'}{R^9}$ в полной энергии атомизации E . Суммируя все рассмотренные выше вклады в E , существенно различные по типам химической связи, ответственным за их происхождение, получим следующее

разложение:

$$E = - \left[\frac{A}{R} - \varphi(R) \right] \varepsilon^2 + E_{\text{к}} + \Delta E - \frac{C}{R^6} - \frac{D}{R^8}. \quad (I.94)$$

Выражение (I.94) ставит вполне определенные задачи для дальнейшего исследования — более строгое обоснование этого способа разложения и выяснение конкретного вида членов $E_{\text{к}}$ и ΔE . Оставляя эти задачи на будущее (см. главы IV—VI), отметим сейчас только что общий, достаточно строгий квантовохимический анализ разложения энергии связи (молекулы) на отдельные составляющие был проведен К. Руденбергом [101]. Он привел к тем же результатам, которые мы получили сейчас в виде уравнения (I.94) с помощью значительно более простых рассуждений.

Остановимся в этом предварительном обсуждении свойств энергии атомизации еще лишь на вопросе, который может возникнуть у читателя — почему при количественном описании химической связи в кристаллах эту величину следует предпочесть не только энергии решетки, но и таким более привычным и более распространенным термодинамическим характеристикам, как теплоты образования или изобарные потенциалы? Известно, что нередко эти величины действительно используются для качественной трактовки характера химической связи [102, 103]. Ответ состоит в следующем. Энергия атомизации E есть изменение внутренней энергии вещества при переходе от бесконечно разреженного газа атомов (в котором энергия их взаимодействия между собой равна нулю) к кристаллу при некоторой температуре (энергия взаимодействия = E). Теплота же образования $\Delta H = \Delta U + P\Delta V \simeq \Delta U$ — это мера изменения внутренней энергии при переходе от стандартных состояний элементов (металлических кристаллов или газообразных молекул), условно принятых за состояния с нулевыми теплотами образования, к кристаллу при температуре T . Ясно, однако, что в стандартных состояниях элементов взаимодействие атомов друг с другом на самом деле не равно 0: для твердых при 298° К элементов оно измеряется теплотой их сублимации, для газообразных (например, O_2 , F_2 , Cl_2) — энергией диссоциации этих двухатомных молекул.

Формулу (I.90) перепишем в виде

$$\Delta H = E - \sum_M \Delta H(M) - \sum_X \Delta H(X). \quad (I.90')$$

Отсюда ясно, что чем стабильнее простые вещества (стандартные состояния элементов), т. е. чем больше $\sum_M \Delta H(M)$ и $\sum_X \Delta H(X)$, тем относительно них менее устойчиво соединение (меньше ΔH), но не обязательно мала его энергия связи (E). Для иллюстрации этого факта обычно приводится такой пример [104]. Столь прочное (твердое, тугоплавкое) вещество, как карборунд SiC, имеет очень малую теплоту образования: $\Delta H_{298}^0 = -12,4$ ккал/моль. Это вызвано большими затратами энергии на разрыв связей в элементарных веществах — твердых углероде (графите) и кремнии, а не слабыми связями в карборунде. Действительно, энергия атомизации карборунда составляет около 300 ккал/моль, т. е. очень большую величину. Кроме того, то обстоятельство что $\Delta H_{\text{обр}}$ соединений относят их энергию каждый раз к новому условному нулевому уровню, затрудняет их использование даже для качественных сопоставлений в рядах более или менее однотипных соединений. Это было с очевидностью показано Ормонтом [105, 106] на примере карбидов титана и вольфрама. Таблица основных характеристик этих веществ (все величины в ккал/моль)

Соединение	ΔH_{298}^0	ΔG_{298}^0	E
TiC	-43,8	-43,2	-328
WC	-3,9	-3,4	-376

показывает, что заключение о большей прочности связей в TiC по сравнению с WC, основанное на сравнении ΔH и ΔG , неверно. E находятся в обратном соотношении в соответствии с большим различием в энергиях сублимации металлических титана и вольфрама: $L = 113,4$ и $201,6$ ккал/г-ат соответственно. Важно также подчеркнуть еще раз, что E отсчитываются от абсолютного нулевого уровня энергии взаимодействия для всех соединений — разреженного газа составляющих их атомов — и поэтому значения E можно использовать для качественных сопоставлений с различными свойствами в рядах однотипных соединений вполне строго.

Заметим, что выражение (I.94), представляющее разложение энергии атомизации, наследует от классической ионной теории ряд важных особенностей, в основном благодаря первому члену. Точнее говоря, множитель в квадратных скобках перед ϵ^2 есть просто энергия решетки ионной модели. Поэтому такие константы ионной теории, как постоянная Маделунга A или радиусы ионов (атомов), сумма которых дает межатомное расстояние R , сохраняют свое значение и в теории энергии атомизации. Начиная в следующих главах последовательный теоретический анализ этого нового понятия, мы прежде всего рассмотрим состояние наших сегодняшних знаний об этих параметрах теории (главы II и III).

12. РАЗНОСТЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ РЕШЕТКИ И АТОМИЗАЦИИ КАК ОРИЕНТИРОВОЧНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ СВЯЗИ

Используя (I.2) и (I.94), а также (I.91), можем записать

$$E - U = \sum_M I - \sum_X F = (1 - \epsilon^2) \left[\frac{A}{R} - \varphi(R) \right] + E_k + \Delta E. \quad (I.95)$$

Увеличение ковалентности химической связи (уменьшение ϵ) вызывает увеличение первого положительного члена справа в (I.95) и, кроме того, одновременно с этим увеличивается дестабилизирующий (положительный) вклад энергии переноса заряда ΔE . Поэтому алгебраическая сумма справа возрастает с увеличением ковалентности связи в кристалле. Значит разность $\left(\sum_M I - \sum_X F \right)$ может служить качественным критерием полярности химической связи: чем больше эта величина, тем больше отличается распределение электронной плотности от предельно ионного типа.

Очевидно, кроме того, что в ряду соединений с одним и тем же анионом хорошим показателем ионности должна быть сумма потенциалов ионизации катионов в соответствии с уравнением:

$$E - U = \sum_M I + \text{const.} \quad (I.95')$$

Однако в ряду соединений с одним и тем же катионом нельзя пользоваться аналогичным критерием — суммой сродства анионов к электронам

$$E - U = \sum_X F + \text{const.}, \quad (I.95'')$$

так как обычно эта величина гораздо меньше, чем $\sum_M I$, и критерий теряет свою силу из-за влияния других факторов, таких, как изменение межатомного расстояния и его влияние на величину маделунговского члена в (I.95), а также характера изменения E_k .

Возвращаясь к табл. I.22 и I.23, напомним, что критерий (I.95') уже с успехом использовался Моррисом и Аренсом [77, 81] для аналогичных целей. Получив с помощью уравнения (I.95) приближенное оправдание справедливости этого качественного критерия, мы также будем в дальнейшем применять его в тех случаях, когда затруднительно подобрать более прямые и определенные характеристики.

ВЫВОДЫ

1. Классическое понятие энергии решетки, основанное на ионной модели строения кристалла, имеет узко ограниченную область применимости (кристаллы щелочных галогенидов и еще очень немногих веществ). Основные причины этих ограничений следующие: 1) отклонения типа химической связи в большинстве кристаллов от предельно ионного; 2) отсутствие последовательно экспериментальных способов определения энергии решеток соединений с многозарядными анионами.

2. Анализ ошибок различных методов расчета энергий решеток, в том числе квантовомеханических, показывает, что они носят в основном принципиальный характер и не могут быть устранены в рамках чисто ионной модели. В частности, ошибки систематически возрастают с увеличением отклонения характера химической связи от чисто ионного.

3. Понятие энергии атомизации кристалла не имеет подобных ограничений. Экспериментально эта величина может быть определена для любого типа веществ. Однако проблема теоретического расчета энергии атомизации ставит перед теорией строения кристалла ряд новых задач. Среди них важнейшей является задача развития способов определения реального характера химической связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, 1958.
2. F. London. Z. Physik, 1930, 63, 245.
3. J. Lennard-Jones, A. E. Ingham. Proc. Roy. Soc., 1925, 107, 636.
4. M. Born, A. Lande. Verhandl. deut. physik. Ges., 1918, 20, 210.
5. M. Born, J. E. Mayer. Z. Physik, 1932, 75, 1.
6. M. F. C. Ladd, W. H. Lee. Trans. Farad. Soc., 1968, 54, 34.
7. J. E. Mayer, M. L. Huggins. J. Chem. Phys., 1933, 1, 643.
8. M. L. Huggins. J. Chem. Phys., 1937, 5, 143.
9. L. Pauling. Z. Krist., 1928, 67, 377.
10. K. A. Putilov. Z. Physik, 1932, 76, 814.
11. L. Doss, S. C. Saxena. J. Chem. Phys., 1965, 43, 1747.
12. Y. P. Varshni, R. C. Shukla. J. Chem. Phys., 1961, 35, 582.
13. Y. P. Varshni, R. C. Shukla. Rev. Mod. Phys., 1963, 35, 130.
14. D. Cubicciotti. J. Chem. Phys., 1959, 31, 1646; 1961, 34, 2189.
15. M. F. C. Ladd, W. H. Lee. Progress in Solid State chemistry. Oxford, Perg. Press, 1—3, 1964, 66.
16. M. P. Tosi. Solid State Physics, 1964, 16, 1—120.
17. Ф. Зейму. Современная теория твердого тела. М.—Л., изд-во техн.-теор. лит., 1949.
18. J. E. Mayer, R. B. Levy. J. Chem. Phys., 1933, 1, 647.
19. J. Jansen, E. Lombardi. Disc. Farad. Soc., 1965, 40, 78.
20. B. Dick, A. Overhauser. Phys. Rev., 1958, 112, N 1, 90.
21. H. Ramberg. Amer. Mineral., 1954, 39, N 3—4, 256.
22. J. Smith. J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, N 1.
23. P. L. Kingshiry. Acta cryst., 1968, 24, 578.
24. S. Hafner, M. Raymond. J. Chem. Phys., 1968, 49, 3570.
25. E. J. Arlman. Recueil trav. chim., 1968, 87, N 11, 1247.
26. Л. Орел. Введение в химию переходных металлов. Изд-во «Мир», 1964.
27. К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. Изд-во «Мир», 1964.
28. N. S. Hush, M. N. L. Pryce. J. Chem. Phys., 1958, 28, 244.
29. A. Kapustinsky. Z. Krist., 1933, 86, 359.

30. А. Ф. Капустинский. Ж. физ. хим., 1934, 5, 59.
31. А. Ф. Капустинский. Изв. сект. физ.-хим. анализа, 1934, 8, 103.
32. А. Ф. Капустинский. Ж. общ. хим., 1943, 13, 497.
33. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский. Ж. общ. хим., 1956, 26, 941.
34. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1951.
35. В. С. Урусов. Ж. геохимия, 1972, № 8, 899.
36. Р. Г. Гребенчиков. Ж. неорг. хим., 1964, 9, вып. 5, 1038.
37. А. Е. Ферсман. ГЕОХИМИЯ. Т. 3. Л., Изд-во ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ, 1937.
38. А. Ф. Капустинский. Докл. АН СССР, 1949, 67, № 3.
39. Л. Полинг. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947.
40. П. В. Грушевицкий. Уч. записки ЛГУ, серия геол.-почв. наук, 1941, вып. 8.
41. M. L. Huggins, K. H. Sun. J. Phys. Chem., 1946, 50, N 4, 319.
42. W. D. Keller. Amer. Mineral., 1954, 39, 783.
43. Дж. Слатер. Электронная структура молекул. Изд-во «Мир», 1965.
44. J. C. Slater. Quantum theory of molecules and solids. Symmetry and energy bands in crystals. N. Y., 1964.
45. E. A. Hylleraas. Z. Physik, 1930, 63, 771.
46. P.-O. Löwdin. A theoretical investigation into some properties of ionic crystals. Uppsala, 1948.
47. P.-O. Löwdin. Adv. Phys. F. R., 1956, 5, N 17.
48. J. Vallin, G. Petterson, J. L. Calais, K. Mansikka. Ark. fysik, 1967, 34, 199.
49. G. Petterson, J. Vallin, J. L. Calais, K. Mansikka. Ark. fysik, 1967, 34, 371.
50. J. L. Calais, K. Mansikka, G. Petterson, J. Vallin. Ark. fysik, 1967, 34, 361.
51. G. C. Benson, G. Wylie. Proc. Phys., 1951, 64, 276.
52. J. Yamashita. J. Phys. Soc. Japan, 1952, 7, 284.
53. K. Mansikka, F. Bystrand. J. Phys. Chem. Solids, 1967, 27, 1073.
54. T. B. Grimley. Proc. Phys. Soc., 1957, A70, 123.
55. A. Fröman, P. O. Löwdin. J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 75.
56. S. O. Lundquist. Ark. fysik, 1954, 8, 177.
57. A. Morita, K. Takahashi. Progr. Theoret. Phys., 1958, 19, N 3, 257.
58. S. Nagai. J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 1336.
59. S. Nagai. J. Phys. Soc. Japan, 1967, 22, 457.
60. S. Asano, Y. Tomishima. J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, 644.
61. Б. З. Малкин. Физ. тв. тела, 1969, 11, 1208.
62. F. G. Fumi, M. P. Tosi. J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 395.
63. H. C. Drickamer, R. W. Lynch, R. L. Clendenen, E. A. Perez-Abbuene. Solid State physics, Acad. Pr. N.Y., 1966, 19, 135.
64. M. Born. Verhandl. deutsch. physik. Ges., 1919, 21, 13.
65. F. Haber. Verhandl. deutsch. physik. Ges., 1919, 21, 750.
66. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, серия хим., 1947, № 5, 453.
67. J. Sherman. Chem. Revs, 1932, 11, 93.
68. Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen, 4 Teil, Kristalle. Berlin, 1955.
69. K. Doerffel. Das System der Ionenergien. Berlin, 1956.
70. T. C. Waddington. Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. N. Y., 1959, 1, 157.
71. Г. В. Самсонов, О. И. Шулишова. Энергия кристаллических решеток. — В сб. «Высокотемпературные неорганические соединения». Киев, изд-во «Наукова думка», 1965.
72. G. Moody, J. Thomas. J. Chem. Educ., 1965, 42, 204.
73. А. А. Сауков. Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 3, 491.
74. В. И. Лебедев. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.
- 75, 76. В. А. Николаев, В. В. Доливо-Добровольский. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961.
77. D. F. C. Morris, L. H. Ahrens. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, 3, 263.
78. В. С. Урусов. Ж. геохимия, 1965, № 5.
79. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Усп. хим., 1969, 38, вып. 2.
80. А. Р. Altshuller. J. Chem. Phys., 1954, 22, N 6.
81. D. F. C. Morris. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 8.
82. E. S. Caffney, F. J. Ahrens. Phys. Earth Planetary Interiors, 1970, 3, 205.
83. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, серия хим., 1948, № 6, 590.
84. К. Б. Яцимирский. Ж. неорг. хим., 1961, 6, вып. 3.
85. С. А. Мамулов. Способы вычисления энергии решетки кристаллов. Тр. Вост. горно-рудн. ин-та, 1962, вып. 2.
86. Ян-Пи-чэн. Хуасюэ сюэбао, 1963, 29, 143.
87. F. T. Wall. J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1051.
88. Потенциалы ионизации, энергии разрыва связей и т. д., справочник. Изд-во АН СССР, 1962.
89. E. C. Vaughan. Trans. Farad. Soc., 1959, 55, p 5, 735.

90. *E. C. Vaughan*. Trans. Farad. Soc., 1959, 55, p. 12, 2025.
91. *M. F. C. Ladd, W. H. Lee*. Acta crystallogr., 1960, 13, 959.
92. *D. F. C. Morris*. Acta crystallogr., 1958, 11, 163.
93. *H. O. Pritchard*. Chem. Revs., 1953, 52, N 3.
94. *Р. Г. Гребенщиков*. Геохимия, 1970, № 7.
95. *I. Yamashita, M. Kojima*. J. Phys. Soc. Japan, 1952, 7, 961.
96. *А. Г. Жилич*. Вестн. ЛГУ, серия физ.-хим., 1957, № 4, 31.
97. *R. E. Watson*. Phys. Rev., 1958, 111, 1108.
98. *Б. Ф. Ормонт*. Ж. физ. хим., 1932, 3, 291, 300.
99. *Б. Ф. Ормонт*. Химия и строение материи. М., ОНТИ, 1934.
100. *Б. Ф. Ормонт*. Усп. хим., 1936, № 5, 793.
101. *К. Руденберг*. Физическая природа химической связи. Изд-во «Мир», 1964.
102. *Ю. М. Голутвин*. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. Изд-во АН СССР, 1962.
103. *Ф. А. Летников*. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. Л., изд-во «Недра», 1965.
104. *С. А. Щукарев*. Уч. записки ЛГУ, серия хим., 1945, вып. 7, № 79.
105. *Б. Ф. Ормонт*. Ж. физ. хим., 1957, 31, № 2, 509.
106. *Б. Ф. Ормонт*. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд-во «Высшая школа». М., 1973.

КОНСТАНТЫ МАДЕЛУНГА СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Как было отмечено в предыдущей главе (раздел 11), константы Маделунга (КМ) кристаллических решеток полностью сохраняют свое значение и при переходе к более точному, чем чисто ионное, приближению в анализе природы и энергии химической связи в кристаллах. Поэтому уместно более подробно рассмотреть эти фундаментальные для любой теории кристаллического вещества величины. Это тем более оправданно, что в литературе отсутствует достаточно полный современный обзор тех результатов, которые были получены в этой области многолетними усилиями большой группы исследователей.

1. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ КМ

Энергия электростатического взаимодействия любых двух ионов i и j с зарядами z_i и z_j , находящихся на расстоянии R_{ij} друг от друга в кристаллической структуре, есть по закону Кулона

$$\Phi_{ij} = \frac{e_0^2 z_i z_j}{R_{ij}}. \quad (\text{II.1})$$

Можно ввести для удобства величину p_{ij} по определению

$$R_{ij} = p_{ij} R, \quad (\text{II.2})$$

где R — кратчайшее межатомное расстояние между соседними ионами в кристалле. Тогда энергия взаимодействия i -иона со всеми остальными N ионами кристалла может быть записана следующим образом:

$$\Phi = \sum_j' \frac{e_0^2 z_i z_j}{R} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right), \quad (\text{II.3})$$

где штрих у знака суммы обозначает, что суммирование ведется по всем j за исключением $j=i$. Электростатическая энергия ионного кристалла, состоящего из N ионов с зарядами z_j и N ионов с зарядами z_i , представится выражением

$$U = \frac{1}{2} \left[N \sum_j' \frac{e_0^2 z_i z_j}{R} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right) + N \sum_i' \frac{e_0^2 z_i z_j}{R} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right) \right] = \frac{N e_0^2}{R} \sum_j' \frac{z_i z_j}{p_{ij}}. \quad (\text{II.4})$$

Здесь появляется множитель $1/2$, так как каждую взаимодействующую пару ионов мы должны учитывать только один раз. Величина, входящая как постоянная в выражение для электростатической энергии

$$A_R = \sum_j' \frac{z_i z_j}{p_{ij}}, \quad (\text{II.5})$$

называется КМ, отнесенной к кратчайшему расстоянию. Она является

характеристической величиной для данного структурного типа и зависит от геометрии структуры и более очевидным образом — от зарядов ионов.

Если молекула соединения состоит из более чем двух сортов ионов, то сумма в квадратных скобках выражения (II.4) включает подобные члены для каждого из сортов ионов. Таким образом, КМ есть постоянный множитель в той доле электростатической энергии кристалла, которая приходится на одну формульную единицу. Ее роль заключается в учете кулоновских сил взаимодействия ионов одной «молекулы» со всеми остальными ионами бесконечной кристаллической структуры. Поэтому часто говорят, что маделунговская часть энергии решетки обусловлена так называемыми дальнедействующими силами.

Очевидно, что подобно (II.2) можно ввести в определение межатомных расстояний R_{ij} и другие линейные размеры кристаллической структуры вместо кратчайшего расстояния R , например, среднее межионное расстояние \bar{R} (при несимметричном ближайшем окружении), параметр решетки (a), кубический корень из молекулярного объема $\delta = \sqrt[3]{V}$. Соответственно КМ, отнесенные к этим размерам, обозначаются $A_{\bar{R}}$, A_a , A_δ . Между ними существует очевидная связь типа

$$\frac{A_{\bar{R}}}{A_a} = \frac{R}{a}. \quad (\text{II.6})$$

2. О СПОСОБАХ РАСЧЕТА КМ

КМ для структуры, например типа CsCl, может быть получена суммированием следующего ряда:

$$A_R = \frac{8}{1,00} - \frac{6}{1,155} + \frac{12}{1,633} - \frac{24}{1,915} + \dots, \quad (\text{II.7})$$

так как на расстоянии $1R$ от данного иона находятся 8 ионов противоположного знака, затем на расстоянии $1,155R$ — 6 ионов того же знака и т. д. Знакопеременные ряды этого типа сходятся очень медленно. Так, сумма, учитывающая 17 000 ионов вокруг центрального иона, еще не дает достаточно хорошего значения A для CsCl [1]. Для структуры типа NaCl прямое суммирование с помощью ЭВМ в пределах куба, содержащего почти

Таблица II.1
Вычисление КМ, A_R кристалла NaCl методом Эвьена

Координаты иона (в единицах R)	Число ионов	Расстояние от (0, 0, 0) (в единицах R)	Вклад в A_R
(1, 0, 0)	6	1	$6(1/2) = 3,0000$
(1, 1, 0)	12	$\sqrt{2}$	$-12(1/4)/\sqrt{2} = -2,1213$
(1, 1, 1)	8	$\sqrt{3}$	$8(1/8)/\sqrt{3} = 0,5773$
(2, 0, 0)	6	2	$-6(1/2)/2 = -1,5000$
(2, 1, 0)	24	$\sqrt{5}$	$24(1/2)/\sqrt{5} = 5,3665$
(2, 1, 1)	24	$\sqrt{6}$	$-24(1/2)/\sqrt{6} = -4,8990$
(2, 2, 0)	12	$2\sqrt{2}$	$-12(1/4)/2\sqrt{2} = -1,0607$
(2, 2, 1)	24	3	$24(1/4)/3 = 2,0000$
(2, 2, 2)	8	$2\sqrt{3}$	$-8(1/8)/2\sqrt{3} = -0,2887$

70 000 ионов, дает $A_R = 1,747163$ [1]. Это значение еще существенно уступает по точности лучшим значениям, полученным с помощью различных методов ускорения сходимости подобных рядов. Так, для структуры типа NaCl известна КМ с огромным количеством значащих цифр: $A_R = 1,7475645946331822$ [2]. Расчеты с подобной точностью для простых структур и с меньшей точностью, но для сложных структур, возможны лишь с помощью различных способов ускорения сходимости рядов, разработанных Маделунгом, Борном, Эвальдом, Эвьеном, Берто и другими [3].

Рассмотрим эти приемы на примере наиболее простого метода Эвьена [4]. В этом методе последовательно выбираются кубические ячейки вокруг центрального иона таким образом, чтобы каждая ячейка в целом была электронейтральна. При этом заряды ионов на гранях такого куба считаются принадлежащими данной ячейке на $1/2$, ионов на ребрах — на $1/4$ и ионов на вершинах — на $1/8$. Ячейка Эвьена для структуры NaCl изображена на рис. 13. Вклад в КМ от этого куба равен

$$A_R = \frac{6(1/2)}{1} - \frac{12(1/4)}{\sqrt{2}} + \frac{8(1/8)}{\sqrt{3}} = 1,4560.$$

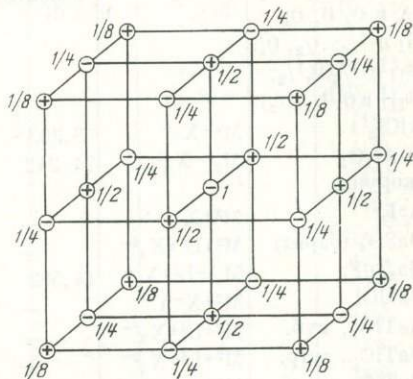


Рис. 13. Ячейка Эвьена для структуры типа NaCl

A_R для следующего нейтрального куба получается равной 1,752, а для третьего куба Эвьена 1,747, что с точностью до третьего знака после запятой совпадает с правильным значением, приведенным выше. Данные для расчета A_R по методу Эвьена для NaCl приведены в табл. II.1: они относятся к учету трех последовательных нейтральных кубов. В широко распространенном методе Эвальда [5] знакопеременный ряд типа (II.7) делится на два ряда, каждый из которых быстро сходится. Для более подробного ознакомления с этим методом отсылаем читателя к другим работам [3, 6, 7].

3. СВОДКА КМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Несколько десятилетий непрерывного интереса кристаллохимиков к ионной теории энергии сцепления кристаллов привели к накоплению значительного количества данных о КМ различных структурных типов. Результаты этих расчетов, которые несомненно сохраняют свое значение еще длительное время после признания неполноты собственно ионной модели, сведены нами в табл. II.2 и частично в последующем тексте. При составлении этой сводки, наиболее полной из имеющихся сейчас в литературе, мы воспользовались предыдущим обзором [8] и целым рядом оригинальных работ. В таблице приведены константы для более чем 100 соединений, одни из которых являются родоначальниками структурных типов, имеющих большое число представителей (например, NaCl, ZnS, CaF₂, TiO₂), другие — некоторыми модификациями (искажениями) основных структурных типов (например, ZnF₂ и CaCl₂ — искажения структуры типа рутила TiO₂), третьи образуют самостоятельный структурный тип с единственным представителем (например, SiF₄, K₂GeF₆, MoOCl₂).

В этом наборе имеются как простые, так и комплексные соединения, как координационные, так и слоистые, островные, молекулярные и другие структуры. Обычно рассчитаны A_R — КМ, отнесенные к кратчайшему межатомному расстоянию, однако в целом ряде случаев указаны также $A_{\bar{R}}$, A_a и A_s . Во

Таблица II.2

Сводка КМ различных структурных типов неорганических кристаллов

Структурный тип	Распределение зарядов	A_R	$A_{\bar{R}}$	A_S	A_a	Литературный источник
AB ₃ , куб. (A в 0, 0, 0; B _I в 1/2, 1/2, 0; B _{II} в 1/2, 0, 1/2; B _{III} в 0, 1/2, 1/2)	M ³⁺ X ₃ ⁻	9,566187	—	—	—	[8]
AlCl ₃	M ³⁺ X ₃ ⁻	8,303	8,380	—	—	[9]
α-Al ₂ O ₃ (корунд)	M ₂ ³⁺ X ₃ ²⁻	24,242	25,155	45,773	66,92486*	[9, 10]
AsI ₃	M ³⁺ X ₃ ⁻	—	—	—	22,323	[11]
BaSO ₄ (барит)	M ²⁺ L ⁶⁺ X ₄ ²⁻	—	—	13,18799	—	[8]
Ba ₂ ZnF ₆	M ₂ ²⁺ L ²⁺ X ₆ ⁻	14,592	—	—	—	[12]
BaHCl	M ²⁺ X ⁻ Y ⁻	—	—	—	7,633	[11]
BaTiO ₃ , куб.	M ²⁺ L ⁴⁺ X ₃ ²⁻	—	—	—	49,512	[11]
BaTiO ₃ , тетр.	M ²⁺ L ⁴⁺ X ₃ ²⁻	—	—	—	49,262	[11]
BaTiO ₃ , ромб.	M ²⁺ L ⁴⁺ X ₃ ²⁻	—	—	—	49,428	[11]
BaTiO ₃ , гекс.	M ²⁺ L ⁴⁺ X ₃ ²⁻	—	—	—	70,883	[11]
BeCl ₂	M ²⁺ X ₂ ⁻	4,086	4,086	—	—	[9]
BeO (бромелит)	M ²⁺ X ²⁻	6,368	6,570	—	—	[9]
BiF ₃	M ³⁺ X ₃ ⁻	9,573	—	—	—	[12]
BiI ₃	M ³⁺ X ₃ ⁻	—	—	—	22,090	[11]
BiOBr	M ³⁺ X ²⁻ Y ⁻	—	—	—	18,129	[11]
BiSCl	M ³⁺ X ²⁻ Y ⁻	10,388	10,442	—	—	[9]
CaCl ₂	M ²⁺ X ₂ ⁻	4,730	4,803	—	—	[9]
CaF ₂ (флюорит)	M ²⁺ X ₂ ⁻	5,038784880	—	—	11,6365752270	[13]
CaCO ₃ (арAGONIT)	M ²⁺ L ⁴⁺ X ₃ ²⁻	—	—	12,84724	—	[8]
CaSO ₄ (ангидрит)	M ²⁺ L ⁶⁺ X ₄ ²⁻	—	—	13,50363	—	[8]
CaTiO ₃ (перовскит)	M ²⁺ L ⁴⁺ X ₃ ²⁻	24,7550	—	51,110	49,5100	[8]
CaWO ₄ (шеелит)	M ²⁺ (LO ₄) ⁻	—	—	—	—	—
c/a = 1		1,594364	—	—	—	[8]
c/a = √2		1,613972	—	1,615503	—	[8]
c/a = 2		1,633580	—	—	—	[8]
CaCu ₂ O ₃	M ²⁺ L ₂ ²⁺ X ₃ ²⁻	17,7895	—	—	—	[47]
CdCl ₂	M ²⁺ X ₂ ⁻	4,489	—	—	—	[9]
CdI ₂	—	4,38190	—	—	—	[9]
Ce ₂ O ₂ S	M ₂ ³⁺ X ₂ ²⁻ Y ²⁻	—	—	—	39,830	[11]
CrCl ₂	M ²⁺ X ₂ ⁻	—	—	—	11,326	[11]
Cr ₂ O ₃	M ₂ ³⁺ X ₃ ²⁻	—	—	45,282	67,268*	[10, 11]
CsCl	M+X ⁻	1,76267477	—	—	2,035336151	[8]
Cs ₂ CoCl ₄	M ₂ +L ²⁺ X ₄ ⁻	3,5039	—	—	—	[18]
Cs ₂ CuCl ₄	M ₂ +L ²⁺ X ₄ ⁻	3,5524	—	—	—	[18]
CuO (тенорит)	M ²⁺ X ²⁻	—	—	—	15,570	[11]
Cu ₂ O (куприт)	M ₃ +X ²⁻	4,44247521	—	—	10,25945703	[8]
CuFeO ₂	M ²⁺ L ²⁺ X ₂ ²⁻	—	—	—	36,704	[11]
	M+L ³⁺ X ₂ ²⁻	—	—	—	44,636	[11]

Таблица II.2 (продолжение)

Структурный тип	Распределе- ние зарядов	A_R	$A_{\bar{R}}$	A_S	A_a	Литера- турный источник
Cu_3VS_4	$\text{M}_3^+\text{L}^5+\text{X}_4^{2-}$	10,398386	—	—	—	[8]
FeCl_3	M^3+X_3^-	8,261	—	—	22,218	[11, 12]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	$\text{M}_2^3+\text{X}_3^{2-}$	—	—	45,679	67,346	[10, 11]
GeO_2	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	—	—	—	44,930	[10, 11]
IrF_3	M^3+X_3^-	—	—	—	23,834	[10, 11]
$\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$	$\text{M}_2^+\text{L}^6+\text{X}_4^{2-}$	3,6811	—	—	—	[18]
KAlF_4	$\text{M}+\text{L}^3+\text{X}_4^-$	10,093	—	—	—	[12]
K_2GeF_6	$\text{M}^2+\text{L}^2+\text{X}_4^-$	7,867	—	—	—	[12]
K_2MnF_4	$\text{M}_2^+\text{L}^4+\text{X}_6^-$	16,199	—	—	—	[12]
K_2NiF_4	$\text{M}_2^2+\text{L}^2+\text{X}_6^-$	11,154	—	—	—	[12]
K_2PtCl_6	$\text{M}_2^2+\text{L}^2+\text{X}_4^-$	15,984	—	—	—	[12]
K_2PtCl_6	$\text{M}_2^2+\text{L}^2+\text{X}_6^-$	11,031	—	—	—	[12]
K_2NiF_4	$\text{M}_2^2+\text{L}^2+\text{X}_4^-$	7,508	—	—	—	[12]
K_2PtCl_6	$\text{M}_2^2+\text{L}^2+\text{X}_6^-$	15,873	—	—	—	[12]
LaCl_3	M^3+X_3^-	11,792	—	—	—	[12]
LaF_3	M^3+X_3^-	9,129	9,221	—	—	[9]
La_2O_3	$\text{M}^3+\text{X}_3^{2-}$	9,119	9,215	—	16,074	[9, 11]
LaOCl	$\text{M}_2^3+\text{X}_3^{2-}$	24,179	24,385	—	40,152	[9, 11]
$\beta\text{-LaOF}$	$\text{M}^3+\text{X}^2-\text{Y}^-$	10,923	10,923	—	—	[9]
$\gamma\text{-LaOF}$	$\text{M}^3+\text{X}^2-\text{Y}^-$	11,471	11,871	—	—	[9]
LiCrO_2	$\text{M}^3+\text{X}^2-\text{Y}^-$	11,391	11,837	—	—	[9]
LiOH	$\text{M}+\text{L}^3+\text{X}_2^{2-}$	—	—	—	36,611	[11]
LiOH	$\text{M}+\text{X}_2^-$	1,377	—	2,105	—	[14]
MgF_2	M^2+X^-	4,762	4,810	—	—	[9]
MgAl_2O_4 (шпинель)	$\text{M}^2+\text{L}_2^3+\text{X}_4^{2-}$	31,475	31,475	67,535	—	[9]
MoF_3	M^3+X_3^-	—	—	—	26,347	[11]
MoCl_3	M^3+X_3^-	7,673	—	—	—	[12]
MoOCl_2	$\text{M}^4+\text{X}^2-\text{Y}_2^-$	14,099	—	—	—	[12]
NaCl (галит)	$\text{M}+\text{X}^-$	1,7475646	—	—	3,49512919	[13]
NaFeO_2	$\text{M}+\text{L}^3+\text{X}_2^{2-}$	—	—	—	42,057	[11]
NaTaO_3	$\text{M}+\text{L}^3+\text{X}_3^{2-}$	—	—	—	58,537	[11]
NaTl	$\text{M}+\text{X}^-$	1,513429	—	—	—	[8]
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	$\text{M}_2^+\text{L}^4+(\text{X})_6^-$	16,188	—	—	—	[12]
NbO	$\text{M}_2^2+\text{L}^2+(\text{X})_6^-$	11,553	—	—	—	[12]
NbOCl_2	M^+X^- (тип NaCl с ва- кансиями)	—	—	—	—	[8]
NbO_2	$\text{M}^4+\text{X}^2-\text{Y}_2^-$	1,504265	—	—	—	[12]
NbCl_4	$\text{M}^4+\text{X}^2-\text{Y}_2^-$	14,314	—	—	—	[12]
NH_4Cl	$\text{M}^4+\text{X}^2-\text{Y}_2^-$	13,542	—	—	—	[12]
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	M^4+X_4^-	12,650	—	—	—	[12]
PbFCl	$\text{M}^0\text{L}_4^{1/4}+\text{X}^-$	1,551287	—	—	—	[13]
Pb_2O_3	$(\text{M})_3^+\text{L}^3+\text{X}_6^-$	—	—	33,39098	53,00488	[15]
PbSO_4 (англезит)	$\text{M}^2+\text{X}^-\text{Y}^-$	—	—	—	7,508	[11]
PdO ($c/a = \sqrt{2}$)	$\text{M}_2^3+\text{X}_3^{2-}$	—	—	—	75,320	[11]
PtS ($c/a = 1$)	$\text{M}^2+\text{L}^6+\text{X}_4^{2-}$	—	—	13,16577	—	[8]
	M^+X^-	1,604935	—	—	—	[13]
	M^+X^-	1,580206	—	—	69,393052*	[10]

Таблица П.2 (продолжение)

Структурный тип	Распределе- ние зарядов	A_R	$A_{\bar{R}}$	A_δ	A_a	Литера- турный источник
Pr_2O_3	$\text{M}_2^{3+}\text{X}_3^{2-}$	—	—	—	56,53322*	[10]
PuBr_3	M^3+X_3^-	—	—	—	36,027	[11]
SbSI	$\text{M}^3+\text{X}_2^-\text{Y}^-$	—	—	—	32,422	[11]
	$\text{M}^+\text{X}^0\text{Y}^-$	—	—	—	3,611	[11]
SiO_2 (α -кварц)	M^2+X_2^-	4,403	—	—	—	[16]
	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	17,5859	—	—	—	[19]
SiO_2 (β -кварц)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	17,609	—	—	—	[9]
	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	17,6612	—	—	—	[19]
SiO_2 (α -кристобалит)	M^2+X_2^-	4,453	—	—	—	[12]
	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	17,3150	—	—	—	[19]
SiO_2 (β -кристобалит)	M^2+X_2^-	4,428	—	—	—	[12]
	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	17,7054	—	—	—	[19]
SiO_2 (β -тридимит)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	17,6719	—	—	—	[19]
SiO_2 (коэсит)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	17,4239	—	—	—	[19]
SiO_2 (китит)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	15,3876	—	—	—	[19]
SiF_4	M^4+X_4^-	12,4889	—	—	—	[12]
SnO_2 (касситерит)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	—	—	—	44,385	[11]
SnF_4	M^4+X_4^-	14,084	—	—	—	[12]
SnI_4	M^4+X_4^-	12,439	—	—	—	[12]
SrBr_2	M^2+X_2^-	4,624	4,7614	—	—	[9]
SrSO_4 (целестин)	$\text{M}^2+\text{L}^6+\text{X}_4^{2-}$	—	—	13,15651	—	[8]
SrHI	$\text{M}^2+\text{X}^-\text{Y}^-$	—	—	—	7,313	[11]
SrTiO_3	$\text{M}^2+\text{L}^4+\text{X}_3^{2-}$	—	—	—	49,5123*	[11]
TiCl_2	M^2+X_2^-	4,347	4,347	—	—	[9]
α - TiI_3	M^3+X_3^-	8,261	—	—	—	[12]
β - TiI_3	M^3+X_3^-	7,738	—	—	—	[12]
TiO^{4*}	M^+X^-	1,570	—	—	—	[17]
TiO_2 (рутил)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	19,0803	19,2107	—	—	[9]
TiO_2 (брукит)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	18,066	19,2142	—	—	[9]
TiO_2 (анатаз)	$\text{M}^4+\text{X}_2^{2-}$	19,0691	19,1552	—	—	[9]
$\text{Ti}_2\text{O}_3^{5*}$	$\text{M}_2^{3+}\text{X}_3^{2-}$	—	—	—	65,934	[11]
TuOI	$\text{M}^3+\text{X}_2^-\text{Y}^-$	—	—	—	18,258	[11]
UD_3	M^3+X_3^-	8,728	9,859	—	—	[9]
VF_3	M^3+X_3^-	—	—	—	24,659	[11]
$\text{V}_2\text{O}_3^{5*}$	$\text{M}_2^{3+}\text{X}_3^{2-}$	—	—	—	67,929	[11]
V_2O_5	$\text{M}_2^{5+}\text{X}_5^{2-}$	44,32	52,22	—	—	[9]
YCl_3	M^3+X_3^-	8,313	8,480	—	—	[9]
YF_3	M^3+X_3^-	8,899	9,550	—	—	[9]
Y_2O_3 (биксбит)	$\text{M}_2^{3+}\text{X}_3^{2-}$	24,844	25,074	—	—	[9]
YOF , тетраг.	$\text{M}^3+\text{X}_2^-\text{Y}^-$	—	—	—	11,5046*	[8]
YOF , триг.	$\text{M}^3+\text{X}_2^-\text{Y}^-$	—	—	—	11,5266*	[8]
YOF , куб.	$\text{M}^3+\text{X}_2^-\text{Y}^-$	—	—	—	11,7166*	[8]
YOCl	$\text{M}^3+\text{X}_2^-\text{Y}^-$	10,916	10,916	—	—	[9]
XeF_2	M^2+X_2^-	3,7992	—	—	—	[12]
XeF_4	M^4+X_4^-	12,6972	—	—	—	[12]

Таблица II.2 (окончание)

Структурный тип	Распределение зарядов	A_R	$A_{\bar{R}}$	A_δ	A_a	Литературный источник
$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$	$M^{2+}X_2^- \cdot M^{4+}X_4^-$	16,200	—	—	—	[12]
ZnS (сфалерит)	M^+X^-	1,63805505	1,63805505	2,38309	3,78292610	[13]
	$M^{2+}X_2^-$	6,5522202	6,5522202	—	15,1317044	[13]
ZnS (вуртцит)	M^+X^-	1,64073	1,64129	2,386	—	[9]
	$M^{2+}X_2^-$	6,56292	6,56514	—	—	[9]
ZnO (вуртцит)	M^+X^-	1,49853	1,6524	—	2,710	[9]
	$M^{2+}X_2^-$	5,99413	6,6096	—	10,843	[9]
ZnF ₂	$M^{2+}X_2^-$	4,7656	—	—	—	[12]
ZrO ₂ (баделлит)	$M^{4+}X_2^-$	—	—	—	47,131	[11]
ZrI ₄	$M^{4+}X_4^-$	13,75454	—	—	—	[8]

* A_{aR} , где a_R — параметр ромбоэдрической ячейки.

** A_c , где c — соответствующий параметр гексагональной ячейки.

*** $a = 3,9051 \text{ \AA}$.

**** Упорядоченная структура.

***** Ромбоэдрическая установка.

***** A_l , где $l = (\sqrt{3}/4) a$.

Таблица II.3

КМ перовскитов с различным распределением ионных зарядов

Заряды катионов M и L	Пример соединения MLX_3	A_a	Заряды катионов M и L	Пример соединения MLX_3	A_a
0—6	ReO_3	71,6315	2—1	BaLiF_3	10,91768
1—5	NaTaO_3	58,53535	4—2	—	53,642
1—2	KZnF_3	12,37744	5—1	—	46,85727
2—4	CaTiO_3	49,508	6—0	—	54,116
3—3	LaAlO_3	44,55489			

втором столбце приводится формула распределения ионных зарядов в молекуле соединения, принятого для расчета КМ, так как в некоторых структурных типах возможен не один, а два или более вариантов распределения зарядов. Так, в структуре сфалерита ZnS кристаллизуются соединения типа $A_{\text{II}}^+B_{\text{VI}}^-$ (например, AgI), $A_{\text{II}}^{2+} + B_{\text{VI}}^{2-}$ (например, ZnS) или $A_{\text{III}}^{3+}B_{\text{V}}^{3-}$ (например, InAs), КМ которых относятся друг к другу, очевидно, как 1 : 4 : 9. В более сложных случаях, скажем, для комплексного соединения K_2GeF_6 константы Маделунга для распределения зарядов $M_2^+L^4+X_6^-$ и $M_2^{2+}L^2+X_6^-$ связаны друг с другом не столь простым образом. Для иллюстрации этого обстоятельства в табл. II. 3 приведены A_a для широкой группы перовскитов ABX_3 , в которой реально осуществляются различные варианты распределения зарядов на катионах типа А (к.ч.-12) и В (к.ч.-6).

В табл. II.4 приведена зависимость КМ A_a шпинелей общей формулы ML_2O_4 (M — катион в тетраэдрической позиции, L — катион в октаэдрической позиции) от зарядов катионов, а также кислородного параметра u (для кубической решетки $u = 0,375$) [20, 21].

Т а б л и ц а II.4

KM шпинелей в зависимости от зарядов и кислородного параметра

u	Заряды		A _a	u	Заряды		A _a
	M	L			M	L	
0,375	4	2	138,1	0,385	2	3	134,0
	2	3	128,6		3	2,5	131,2
	3	2,5	130,7		4	2	131,5
0,380	2	3	131,4	0,390	2	3	136,5
	3	2,5	131,0		3	2,5	131,4
	4	2	133,6				

Когда катион с зарядом $2+$ находится в тетраэдрической позиции, а катион с зарядом $3+$ — в октаэдрической, то шпинель называется нормальной, а если половина катионов с зарядом $3+$ заполняет тетраэдры, а вторая половина вместе с равным количеством катионов с зарядом $2+$ помещается в октаэдрических позициях, то шпинель называют обращенной. Примером нормальной шпинели является минерал шпинель $MgAl_2O_4$, а примером обращенной шпинели — минерал магнетит $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. Большинство соединений, кристаллизующихся в структурном типе шпинели, являются промежуточными между указанными крайними типами и характеризуются степенью обращенности. В табл. II. 5 мы приводим KM нескольких соединений со структурой шпинели [22].

Т а б л и ц а II.5

KM некоторых шпинелей

Соединение	A _з	Соединение	A _з
$MgAl_2O_4$	67,535	Fe_2CrO_4	64,30
$\gamma-Mg_2SiO_4$	71,99	Fe_2TiO_4	68,25
$\gamma-Fe_2SiO_4$	72,225	Fe_3O_4	65,475
$\gamma-Ni_2SiO_4$	72,1		

Целый ряд других соединений также принадлежит к структурным типам с переменным отношением периодов элементарной ячейки или с позиционными параметрами, которые могут изменяться иногда в довольно широких пределах. KM таких структурных типов являются, очевидно, функциями параметров структуры и могут быть представлены в виде графиков, таблиц или формул.

Например, для структуры типа β -кварца SiO_2 KM является функцией двух переменных — отношения осей ячейки c/a и параметра u — расстояния от атома кислорода до оси шестого порядка, в долях параметра a . Эта функция приведена в табл. II.6 [23].

В структурном типе CdI_2 величина A также зависит от c/a и анионного параметра u — координаты z атома галогена, деленной на c — как было впервые показано Гундом [24]. Ошибка Гунда в численных расчетах A_R была позднее обнаружена Пинскером [25] и многими другими [26, 27, 9]. Используя наиболее точное значение A_R для CdI_2 [9] ($c/a = 1,61$, $u = 1/4$; см. табл. II.2), приводим исправленные данные для этого структурного типа (табл. II.7).

Т а б л и ц а II.6

 A_R структурного типа β -кварца (распределение зарядов $M^{2+}X_2^-$)

u	c/a				
	1,0	1,1	1,2	1,414	1,732
$1/12$	—	4,1754	—	—	—
$1/4$	4,4216	4,4275	4,4288	4,4248	4,3998
$5/24$	4,4261	4,4303	4,4317	—	—
$1/6$	4,2209	4,2540	4,2862	—	—

Т а б л и ц а II.7

 A_R структурного типа CdI_2

u	c/a				
	0,815	1,12	1,61	2,00	4,00
0	4,22	4,30	4,31	4,31	4,31
$1/16$	4,21	4,32	4,35	4,39	4,35
$1/8$	4,25	4,39	4,41	4,40	3,54
$1/4$	4,35	4,40	4,38	3,57	—

Неоднократно рассматривалась зависимость КМ структурного типа рутила TiO_2 от отношения осей c/a и координаты x аниона [28, 29, 12], а также от ромбических искажений этой тетрагональной решетки [30]. При постоянном значении x A_R (для распределения зарядов $M^{2+}X_2^-$) выражается формулой [28]:

$$A_R = 4,816 - 4,41 (0,721 - \alpha)^2, \quad (II.8)$$

где $\alpha = c/a$. При условии, что каждый катион окружен в структуре рутила шестью анионами на одинаковых расстояниях, между x и α существует связь

$$x = 1/4 [1 + 1/2 (\alpha^2)]. \quad (II.9)$$

КМ кристаллов типа рутила может быть найдена из рис. 14 как функция α и x , связанных этим отношением [12]. Можно видеть, что максимальное значение $A = 4,818$ достигается при $\alpha = \sqrt{2/2}$ и $x = 5/16$. Существенно отметить, что ни одно из соединений со структурой рутила не имеет этих параметров. Возможное объяснение этого факта заключается в неполноте ионном характере связи в этих кристаллах; оно будет подробно рассмотрено ниже.

Подобным образом в тетрагональной ячейке анатаза TiO_2 устанавливаются соотношения

$$A_R = 4,800 - 0,707 (2,620 - \alpha)^2 \quad (II.10)$$

при постоянном z [28], z — координата аниона и

$$z^* = 1/2 (1/4 + \alpha^2), \quad (II.11)$$

если межкатомные расстояния остаются равными.

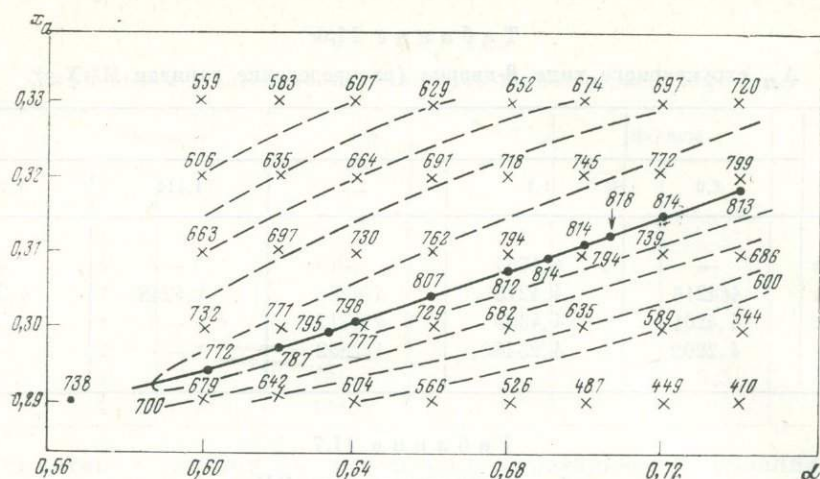


Рис. 14. КМ структурного типа рутила как функция координаты аниона x_a и $\alpha = c/a$. Цифры на рисунке у кривых обозначают величины $(A_R - 4) \cdot 10^3$. Штриховыми линиями показаны одинаковые значения A_R , штрихпунктирная кривая обозначает область максимальных значений A_R .

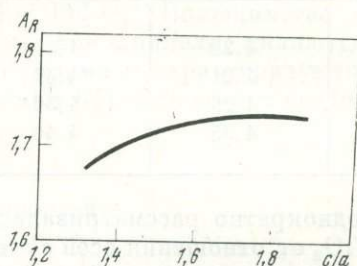
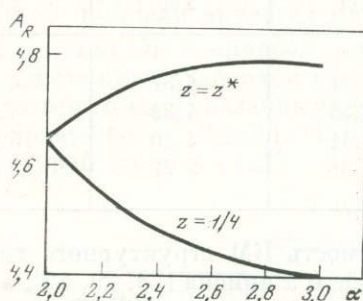


Рис. 15. КМ структурного типа анатаза как функция координаты аниона z и $\alpha = c/a$

Рис. 16. Зависимость КМ структурного типа NiAs от c/a

A_R как функция двух переменных — α и z — для двух крайних случаев $z = 1/4$ и $z = z^*$ представлена на рис. 15 [12].

В работе [31] было найдено, что для структурного типа корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ КМ может быть записана в следующем виде:

$$A_R = 25,0312 - 5,930(1,312 - c/a)^2 - 65,250(0,5454 - \omega)^2 + 30,70(1,312 - c/a)(0,5454 - \omega), \quad (\text{II.12})$$

где a — диагональ грани ромбоэдрической ячейки, c — половина длины телесной диагонали, ω — расстояние между соседними атомами металла в долях a .

Представители некоторых важных структурных типов, для которых КМ были рассчитаны, не попали в сводную таблицу (см. табл. II.2) и требуют отдельного рассмотрения. Здесь прежде всего следует указать на почти одновременный и независимый расчет A_R весьма широко распространенного структурного типа арсенида никеля NiAs в работах [32, 33]. Результаты этих расчетов, выполненных различными методами, приведены в табл. II.8 и на рис. 16. Обратим внимание на то, что A_R достигает максимума при $c/a = 1,78$.

В структурных типах карбида кальция CaC_2 и пирита FeS_2 положения атомов аниона в ячейке следующие: C ($1/2, 1/2, 1/2 - z$) и C ($1/2, 1/2, 1/2 + z$)

Т а б л и ц а П л . 8
КМ структурного типа NiAs как функция c/a

c/a	A_R		c/a	A_R		c/a	A_R	
	[32]	[33]		[32]	[33]		[32]	[33]
1,20	—	1,625	1,52	—	1,714	1,78	—	1,731
1,28	—	1,659	1,60	1,725 ₈	1,723	1,80	1,7325	1,731
1,30	1,665 ₆	—	1,68	—	1,729	1,82	—	1,730
1,36	—	1,680	1,70	1,7315	1,730	1,84	—	1,729
1,40	1,695 ₆	—	1,72	—	1,730	1,90	1,726 ₆	—
1,44	—	1,700	1,74	—	1,730	1,92	—	1,725
1,50	1,713 ₇	—	1,76	—	1,731	2,00	—	1,717

и т. д., $S(1/2 - z, 1/2 - z, 1/2 - z)$, $S(1/2 + z, 1/2 + z, 1/2 + z)$ и т. д. В раннем расчете Казарновской [34] учитывалась зависимость КМ Ca [C₂] только от отношения c/a , которая была выражена следующим степенным рядом:

$$A_8 = 2,2018 + 1,467 (c/a - 1)^2 - 5,919 (c/a - 1)^3 + 18,96 (c/a - 1)^4 - 24,3 (c/a - 1)^5. \quad (\text{II.13})$$

В более поздних вычислениях [35, 36] A_8 CaC₂ рассматривалась как функция двух переменных — c/a и z . Таблицы II.9 и II.10 взяты нами из работы

Т а б л и ц а П л . 9
КМ структурного типа CaC₂ — $A_8(\text{CaC}_2)$

c/a	z				c/a	z			
	0,08	0,10	0,12	0,14		0,08	0,10	0,12	0,14
1,0	4,8843	5,6930	6,2565	6,6988	1,6	6,2400	6,5742	6,6824	6,6626
1,2	5,3183	5,9523	6,3555	6,6382	1,8	6,6314	6,8260	6,7913	6,2316
1,4	5,7929	6,2716	6,5244	6,6546	2,0	6,9609	7,0169	6,8385	6,5166

Вуда [35] и представляют эту функцию для двух способов расчета энергии решетки этого структурного типа:

$$A_8^+(CaC_2) \text{ соответствует процессу } MX_2 = M^{2+} + 2X^-;$$

$$A_8^-(Ca [C_2]) \text{ соответствует процессу } MX_2 = M^{2+} + X_2^{2-}.$$

В табл. II.11 из этой же работы [35] показаны КМ структурного типа FeS₂ — $A_8(\text{FeS}_2)$ и $A_8(\text{Fe}[S_2])$ — как функции координаты z .

Для $A_8(\text{Fe}[S_2])$ Вуд нашел методом наименьших квадратов аналитическую аппроксимацию

$$A_8 = 2,20177 - 89,7 z^4 \text{ (точность } 0,015\%) \text{ и для } A_8(\text{Ca}[C_2]) \text{ при } c/a = 1,$$

$$A_8 = 2,20177 + 90,8 z^4 \text{ (точность } 0,01\%).$$

Для структурного типа KNF₂ (структуры типа CsCl, сжатой вдоль четверной оси) Уоддингтон [8] получил степенной ряд:

$$A_\alpha = 2,0354 + 0,33923 (1 - \alpha^2) - 1,619 [1 - \alpha^2]^2, \quad (\text{II.14})$$

где $\alpha = c/a$.

Т а б л и ц а II.10
КМ структурного типа $\text{CaC}_2 - A_8 (\text{Ca}[\text{C}_2])$

c/a	z				
	0	0,08	0,10	0,12	0,14
1,0	2,20177	2,20540	2,21069	2,22058	2,23717
2,2	2,23598	2,20123	2,18540	2,16997	2,15763
1,4	2,30865	2,23476	2,19710	2,15546	2,11310
1,6	3,39444	2,27959	2,21921	2,15033	2,07684
1,8	2,48184	2,32305	2,23866	2,14130	2,03569
2,0	2,56699	2,36030	2,25028	2,12301	1,98371

Т а б л и ц а II.11
КМ структурного типа пирита FeS_2

z	$A_8 (\text{FeS}_2)$	$A_8 (\text{Fe}[\text{S}_2])$	z	$A_8 (\text{FeS}_2)$	$A_8 (\text{Fe}[\text{S}_2])$
0	—	2,20177	0,10	1,7382	2,1928
0,04	1,06506	2,20164	0,12	1,8042	2,1830
0,06	1,44304	2,20076	0,14	1,8428	2,1675
0,08	1,6300	2,1982			

КМ структурного типа кальцита CaCO_3 были также представлены рядом по обратным степеням параметра p в работе [37]:

$$A_{L_0} = 0,3573 + 2,085 \frac{1}{p^2} - 1,9185 \frac{1}{p^4} + 0,7754 \frac{1}{p^6} - 0,1286 \frac{1}{p^8}, \quad (\text{II.15})$$

где $p = L_1/L_0$, а L_1 — кратчайшее расстояние между ионами в слое, L_0 — расстояние между соседними слоями вдоль тройной оси.

В некоторых случаях КМ структурного типа может быть представлена как функция не структурных параметров, а зарядов на атомах в соединении. Так было сделано Вудом [38] для структуры типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ с формулой распределения зарядов $\text{M}_2^+ \text{L}^{(-2-4\varepsilon)} \text{X}_4^\varepsilon$:

$$A_8 = 6,922 + 25,745 \varepsilon + 39,12\varepsilon^2. \quad (\text{II.16})$$

4. ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КМ. ТРАНСФОРМАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОСНОВНЫХ СТРУКТУР

Структура сложного неорганического кристалла часто может быть представлена как суперпозиция некоторых более простых структур, в частности структур соединений типа MX . Следствием этого является существование простых линейных соотношений между КМ. Например [39]

$$A_R (\text{CaF}_2) = A_R (\text{CsCl}) + 2A_R (\text{Zn}^+\text{S}^-, \text{сфалерит}). \quad (\text{II.17})$$

Это уравнение имеет несомненное отношение к тому факту, что в структуре флюорита CaF_2 атом кальция окружен 8 атомами фтора, как цезий в CsCl ,

а вдвое большее количество атомов фтора имеет тетраэдрическое окружение, как атомы в структуре сфалерита. Можно проверить с помощью табл. II.2, что соотношение (II.17) является совершенно точным.

Найдено и другое, столь же точное соотношение между КМ структурных типов CaF_2 , NaCl и CsCl [40]:

$$A_R(\text{CaF}_2) = 2A_R(\text{CsCl}) + \frac{\sqrt{3}}{2} A_R(\text{NaCl}). \quad (\text{II.18})$$

Из (II.17) и (II.18) получаем также

$$A_R(\text{CsCl}) = 2A_R(\text{Zn}^+\text{S}^-, \text{сфалерит}) - \frac{\sqrt{3}}{2} A_R(\text{NaCl}). \quad (\text{II.18}')$$

Из геометрических соображений можно найти следующее точное уравнение [39]:

$$A_R(\text{NaTl}) = \frac{\sqrt{3}}{2} A_R(\text{NaCl}). \quad (\text{II.19})$$

Приведем также несколько более сложное соотношение из работы [40]:

$$A_a(\text{M}^+\text{L}^{2+}\text{X}_3^-, \text{перовскит}) = \frac{8}{\sqrt{3}} [A_R(\text{CuO}) - A_R(\text{CsCl})], \quad (\text{II.20})$$

и для перовскита с произвольными зарядами ионов $\text{M}^{x+} \text{L}^{y+}\text{X}_3^{z-}$ [41]:

$$A_a = z(z-x)A_a(\text{NaCl}) + (x^2 - 2xz - 3z^2)A_a(\text{CsCl}) + 2z^2A_a(\text{Cu}_2\text{O}). \quad (\text{II.20}')$$

В связи с существованием такого рода линейных соотношений важной задачей становится вычисление КМ структур простых соединений типа MX , представляющих собой различные варианты искажений основных структурных типов (NaCl , CsCl , ZnS). Суперпозиция таких производных решеток может дать большое число реально существующих структурных типов. Так, в работе [12] рассмотрены различные варианты структур с примитивной кубической ячейкой с ионом M^+ в положении 0, 0, 0 и ионом X^- в положении x, y, z . Перемещая координаты X^- , можно получить целый набор КМ. Результаты приведены в табл. II.12.

Т а б л и ц а II.12

A_R для структур с простой примитивной кубической ячейкой

Координаты X^-			A_R	Координаты X^-			A_R	Координаты X^-			A_R
x	y	z		x	y	z		x	y	z	
$1/2$	$1/2$	$1/2$	1,762674	$1/2$	$1/4$	$1/4$	1,41251	$1/4$	$1/4$	$1/4$	1,14177
$1/2$	$1/2$	$1/4$	1,607742	$1/2$	$1/4$	0	1,38826	$1/4$	$1/4$	0	1,08778
$1/2$	$1/2$	0	1,59437	$1/2$	0	0	1,37068	$1/4$	0	0	1,03581

Из табл. II.12 мы видим, что КМ таких структур изменяются в пределах от 1 (КМ двухатомной молекулы, когда одно из расстояний $\text{M} - \text{X}$ становится очень коротким ($1/4 a$), до 1,76267 — КМ CsCl , когда все восемь кратчайших расстояний $\text{M} - \text{X}$ становятся одинаковыми ($\frac{\sqrt{3}}{2} a$).

Если произвести тетрагональное сжатие или растяжение примитивной кубической ячейки, то полученные таким образом структуры будут характеризоваться КМ, приведенными в табл. II.13.

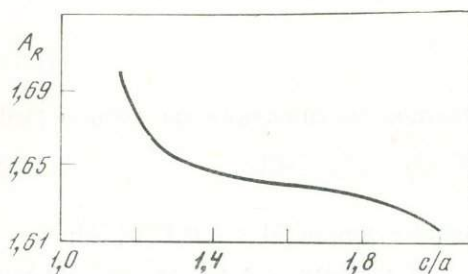
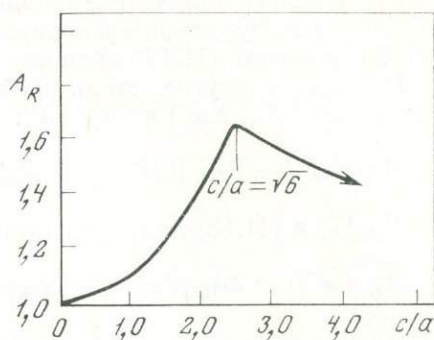
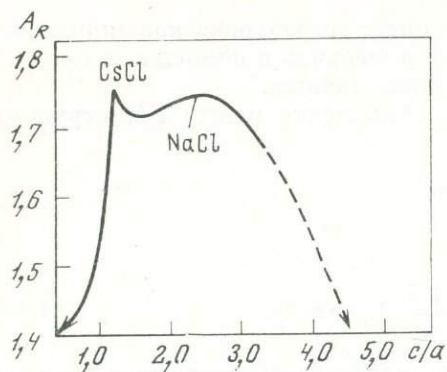


Рис. 17. Изменение КМ структурных типов CsCl и NaCl при их гексагональном искажении

Рис. 18. КМ структурного типа сфалерита при его гексагональном преобразовании

Рис. 19. Зависимость КМ типа вюрцита от c/a

Уравнение (II.14) справедливо для частного случая такой трансформации. Уоддингтон [8] получил также более общее выражение для ромбического искажения структуры типа CsCl (сжатие или растяжение по двум осям):

$$A_a = 2,0354 + 0,33923 [(1 - \alpha^2) + (1 - \beta^2)] + 0,3547 (1 - \alpha^2) \times (1 - \beta^2) - 1,619 [(1 - \alpha^2)^2 - (1 - \beta^2)^2], \quad (\text{II.21})$$

где $\alpha = c/a$, $\beta = b/a$ и $a > b$, c . Тетрагональное преобразование структуры типа NaCl изменяет A_R между значениями 1,386 ($c/a = 0$) и 1,615 ($c/a = \infty$) с максимумом (при $c/a = 1$) $A_R = 1,747$ [12].

Т а б л и ц а II.13

A_R для тетрагонально искаженных структур типа CsCl

x, y, z	c/a				
	0	1/2	1	2	∞
0, 0, 1/2	1,386	1,386	1,770	0,774	∞
1/2, 0, 0	∞	1,127	1,370	1,378	—
1/2, 1/2, 0	∞	1,095	1,594	1,615	1,615
1/2, 1/2, 1/2	∞	1,158	1,762	0,911	∞
1/2, 0, 1/2	∞	1,244	1,594	0,848	∞
1/4, 1/4, 0	∞	0,934	1,087	—	—
1/4, 0, 0	∞	0,971	1,035	—	—

Была изучена также зависимость КМ от отношения осей c/a при гексагональной установке для структур типа CsCl [12, 42, 43]. Из рис. 17 можно видеть, что A_R резко уменьшаются в обе стороны от значений, соответствующих неискаженным структурам: CsCl, $a/c = \sqrt{6}/2$ и NaCl, $a/c = \sqrt{6}$. Характерно

также наличие минимума между этими значениями, что связано с переходом от координационного числа 8 к координационному числу 6. Падение A_R по обе стороны от максимума для CsCl более резкое, что объясняется быстрым увеличением двух из восьми кратчайших межатомных расстояний по мере гексагонального растяжения. Увеличение A_R вокруг максимума для NaCl более медленное, в соответствии с тем, что шесть остающихся кратчайших расстояний больше не расщепляются на неравноценные группы. A_R структуры сфалерита монотонно уменьшается по обе стороны от максимума для идеальной структуры ($c/a = \sqrt{8/3}$), приближаясь к 1 при $c/a \rightarrow 0$ и $-\infty$ при $c/a \rightarrow \infty$ (рис. 18). Структурный тип вюрцита ZnS (рис. 19) отличается от рассмотренных ранее почти монотонным увеличением A_R при уменьшении c/a (и уменьшении межатомного расстояния R).

5. КМ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Для тех структур, в которых легко выделить отдельные крупные фрагменты (слои, цепочки, ленты), представляет немалый интерес, наряду с КМ всей решетки, рассчитывать КМ этих фрагментов. Такие расчеты проводились, в частности, для сложных структур типа CdI₂ [26, 27]. Оказалось, что A_R для отдельного слоя составляет 4,377, т. е. почти равна A_R для всей структуры — 4,382. Малая разность 0,005 не может, конечно, обеспечить значительное притяжение между слоями и следует считать, что связь между ними осуществляется в основном благодаря вандерваальсовым взаимодействиям, как было показано Пинскером [25].

До сих пор мы полагали, что суммы типа (II.3) и (II.5) распространяются на кристалл бесконечного объема. Однако поверхностные грани кристалла являются реальными границами, которые заставляют обрывать эти ряды на некотором определенном этапе суммирования. Поэтому вблизи поверхности кристалла электростатические взаимодействия несколько отличаются от взаимодействий в глубине кристалла, а величина константы Маделунга изменяется по сравнению с объемной. Еще в ранних расчетах Косселя, Маделунга и Борна [44] было найдено, что при наложении отдельного иона на идеально заполненную кубическую (100) поверхность кристалла типа NaCl его взаимодействие со всеми остальными ионами учитывается очень малой константой Маделунга: $A'_R = 0,0662$. Если же на поверхности уже имеется незаконченный линейный ряд ионов, то добавление к нему еще одного иона связано с $A''_R = 0,7593$. При продолжении ионного двумерного слоя на кубической поверхности $A'''_R = 0,1807$, а при одновременном продолжении ряда и слоя (т. е. заполнении угла в незаконченной поверхностной сетке) $A''''_R = A'_R + A''_R + A'''_R = A_R/2 = 0,8737$, т. е. соответствующее освобождение энергии равно энергии решетки, приходящейся на один ион. Для поверхности ромбоэдра (110) соответствующие константы Маделунга будут другими: $A'_R = 0,2082$, $A''_R = -0,0275$, $A'''_R = 0,6931$ (здесь A'_R относится к присоединению иона на заполненную поверхность, A''_R — сбоку к уже существующему ионному ряду, A'''_R — к продолжению ионного слоя). Во втором случае ион приближается к одинаково заряженному иону на расстояние $R\sqrt{2}$, поэтому A''_R отрицательна. Общая сумма $A''''_R = A_R/2 = 0,8737$, разумеется та же, как и раньше, и относится к заполнению угла в незаконченной поверхностной сетке.

Расчет маделунговских взаимодействий иона, находящегося на поверхности кристалла, облегчается с помощью следующих рассуждений [45]. Для иона в глубине кристалла с зарядом z_{000} и координатами 0, 0, 0,

константу Маделунга можно представить в виде:

$$A = \sum_{i, j, k} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}}. \quad (\text{II.5'})$$

Здесь i, j, k — индексы позиций всех остальных ионов решетки, а P_{ijk} — расстояние от $0,0,0$ до i, j, k , выраженное в долях кратчайшего межатомного расстояния. Каждый индекс пробегает значения от $-\infty$ до $+\infty$ (точка с координатами $0, 0, 0$ исключается из суммы). Тогда для иона на поверхности (его координаты вновь обозначим $0, 0, 0$) получим

$$A_S = \sum_{i \geq 0, j, k} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}}, \quad (\text{II.5''})$$

где сумма берется по полупространству. Сумму (II.5') можно представить в виде:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i < 0, j, k} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}} + \sum_{i=0, j, k} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}} + \sum_{i > 0, j, k} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}} = \\ &= \sum_{i=0} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}} + 2 \sum_{i > 0} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}}. \end{aligned}$$

Последнее равенство следует из соображений симметрии. Подобным образом из (II.5'') получаем

$$A_S = \sum_{i=0} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}} + \sum_{i > 0} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}}.$$

Комбинируя два последних равенства, находим окончательно

$$A_S = \frac{1}{2} A + \frac{1}{2} \sum_{i=0} \frac{z_{000} z_{ijk}}{P_{ijk}}. \quad (\text{II.5'''})$$

Поскольку величина A обычно известна, вычисление A_S сводится к расчету двумерной суммы для данной поверхности. Отношения A_S/A для некоторых граней простых структур даны ниже [45].

Т а б л и ц а II.14

Значения A_S/A и ρ для некоторых граней кристаллов NaCl, CsCl и ZnS

Кристалл	Индексы поверхности	A_S/A	ρ	Кристалл	Индексы поверхности	A_S/A	ρ
NaCl	100	0,96	5/6	CsCl	110	0,90	6/8
NaCl	110	0,86	4/6	ZnS (вюртцит)	1120	0,88	3/4
NaCl	210	0,77	3/6	ZnS (вюртцит)	1010	0,79	3/4
NaCl	211	0,60	4/6	ZnS (сфалерит)	110	0,85	3/4

Заметим, что отношение A_S/A изменяется в пределах от $1/2$ до 1. Если определить величину ρ как отношение координационного числа иона на поверхности к объемному к.ч. (см. табл. II.14), то обнаруживается корреляция между A_S/A и ρ . Приблизительно она передается уравнением:

$$A_S/A (\pm 0,15) \simeq \rho + 0,1. \quad (\text{II.22})$$

Очевидно, можно ввести представление о поверхностном потенциале, действие которого не ограничивается лишь самым поверхностным слоем, но

распространяется на некоторое расстояние в глубь кристалла. Поэтому маделунговские потенциалы, которые действуют на ионы вблизи поверхности, должны быть результатом «наложения» объемных и поверхностных потенциалов. Недавно было показано на примере сфалерита, вюртцита [46] и корунда [47], что поправки, вносимые поверхностными потенциалами, невелики. Ниже (табл. II.15) приводятся данные [46] о константах Маделунга A_R (в расчете на пару ионов) для первых семи слоев выше и ниже поверхностного вблизи основных неполярных (т. е. с одинаковой плотностью положительных и отрицательных ионов) плоскостей сфалерита и вюртцита.

Т а б л и ц а II.15

КМ поверхностных слоев структур сфалерита и вюртцита

Слой	A_R (110) сфалерит	A_R (11 $\bar{2}$ 0) вюртцит	Слой	A_R (110) сфалерит	A_R (11 $\bar{2}$ 0) вюртцит	
Выше поверхности			Поверхностный	1,491	1,506	
7	0,000	0,000	Ниже поверхности			
6	0,000	0,000		2	1,655	1,655
5	0,000	0,000		3	1,636	1,640
4	0,001	0,001		4	1,638	1,641
3	-0,017	-0,013		5	1,638	1,641
2	0,147	0,135		6	1,638	1,641
				7	1,638	1,641

Из табл. II.15 видно, что уже в третьем — пятом атомных слоях ниже поверхности константа Маделунга практически перестает отличаться от «объемного» значения. В работе [47] аналогичный результат был получен при расчете электростатического потенциала вблизи поверхности кристалла корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Оказалось, что уже в ~ 3 А от поверхностного слоя (в направлении гексагональной оси) влияние поверхностного потенциала становится исчезающе малым и константа Маделунга равна полному значению A . Это обстоятельство имеет немаловажное значение для некоторых современных методов исследования тонких слоев и пленок (например, для рентгеноэлектронной спектроскопии, см. главу V).

6. О ПОСТОЯННОЙ МАДЕЛУНГА АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

Величина A выступает в качестве некоторой геометрической характеристики, строго постоянной лишь для кристаллических веществ. Аморфные вещества (расплавы, стекла) отличаются от кристаллов в основном тем, что в них существуют отклонения атомов от их равновесных позиций в кристаллической структуре того же вещества. Однако из квазикристаллической модели строения аморфных веществ следует, что они сохраняют многие черты строения кристалла, по крайней мере в пределах некоторой ограниченной области вещества. Поэтому может быть введено понятие о среднем значении КМ аморфных веществ (как и о среднем координационном числе, среднем межатомном расстоянии и т. д.):

$$\bar{A}_R = \sum_{ij} \left(\frac{\bar{z}_i \bar{z}_j}{p_{ij}} \right). \quad (\text{II.5}''')$$

Здесь $p_{ij} = R_{ij}/\bar{R}$, где \bar{R} — среднее расстояние между ближайшими соседями

Эта величина определяется по формуле:

$$\bar{1} = \frac{1}{p_{ij}} + \frac{b^2}{p_{ij}^2}, \quad (\text{II.23})$$

где $b^2 = (\overline{p_{11}} - 1)^2$ — средний квадрат смещения ближайшего соседа от среднего положения. Тогда среднее значение \bar{A}_R выражается следующим образом:

$$\bar{A}_R = \sum_{ij} z_i z_j \left(\frac{1}{\bar{p}_{ij}} + \frac{b^2}{\bar{p}_{ij}^2} \right). \quad (\text{II.24})$$

По этой формуле был проделан [48] численный расчет \bar{A} для аморфных веществ с искаженной решеткой типа NaCl и ZnS. Входящие в (II.24) суммы вычислялись по методу Эвьена, величина b^2 была принята равной 0,01. Были получены значения $\bar{A}_R = 1,773$ (0,16) и 1,677 (0,11) соответственно (в скобках приведены величины дисперсии средних). Если сравнить эти результаты с данными табл. II.2 для соответствующих кристаллических веществ, то можно заметить, что КМ аморфных веществ на 1,5—2% больше. Это, однако, не означает, что маделунговская энергия аморфных веществ больше, чем соответствующих кристаллов, так как среднее кратчайшее расстояние \bar{R} , во-первых, значительно больше, чем кратчайшее расстояние R , во-вторых (или, иными словами, объем аморфного тела больше, чем кристаллического).

7. ПРИВЕДЕННЫЕ КМ. ПРИБЛИЖЕННОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ КМ

Как уже отмечалось выше, КМ в общем случае зависит не только от геометрии структуры, но и от зарядов ионов и от числа атомов в формульной единице соединения. Чтобы выделить в чистом виде зависимость от геометрии структуры, Темплтон [49, 50] предложил определить приведенную КМ следующим образом:

$$\alpha = \frac{2A}{z_M z_X^m}. \quad (\text{II.25})$$

Здесь z_M и z_X — абсолютные величины зарядов катиона и аниона, m — число атомов в формульной единице. Поскольку $(z_M z_X m)/2$ — число пар взаимодействий единичных зарядов в молекуле соединения, то α можно рассматривать как геометрический множитель, приходящийся на ординарную связь, погруженную в «тело» кристалла, и учитывающий ее вклад в полную маделунговскую энергию кристалла (или молекулы). Оказалось, что α , в отличие от полной константы A , изменяется в сравнительно незначительной степени — в пределах от 1,76 до 1,36 (табл. II.16). Именно это обстоятельство позволило А. Ф. Капустинскому в начале 30-х годов предложить свое знаменитое приближенное уравнение (I.38) для энергии решетки с общей для всех соединений константой

$$\alpha_{(r_M+r_X)}^K = \frac{2A_R(\text{NaCl})}{z_M z_X^m} = 1,748. \quad (\text{II.26})$$

Как мы отмечали в главе I, можно было обеспечить достаточную точность, даже не учитывая изменения собственно α и используя стандартные ионные радиусы для определения кратчайшего межатомного расстояния.

Позже Темплтон заметил, что α_R может быть связана с другой широко используемой характеристикой геометрии структуры эмпирическим уравнением

$$\alpha_R = 1,89 - 1/p, \quad (\text{II.27})$$

где p — гармоническое среднее координационное число:

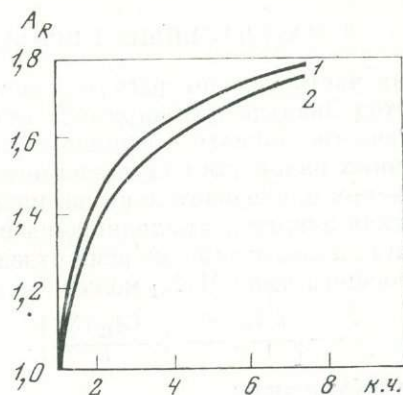
$$1/p = \sum_i \frac{n_i}{p_i} / n. \quad (II.28)$$

Здесь n_i — число атомов i -сорта с координационным числом p_i .

Табл. II.16 показывает, что согласие вычисленных по уравнению (II.27) α_R с точными значениями из (II.25) удовлетворительное. Почти одновременно

Рис. 20. Зависимость КМ простых кубических кристаллов типа $A+X^-$ от к. ч. (n)

1 — гранецентрированные и объемноцентрированные ячейки;
2 — примитивные ячейки



Хоппе предложил квадратичное уравнение для приближенной оценки α_R [39]:

$$\left(\frac{\alpha_R}{\bar{p}}\right)^2 + \alpha_R = 1,81, \quad (II.29)$$

где \bar{p} — среднее координационное число (например, $1/3 (8 + 2 \times 4) = 5,33$ для типа CaF_2). Из той же таблицы мы видим, что уравнение (II.29) несколько менее точное, чем (II.27). В обоих случаях результаты оценок плохие для слоистых структур, например, CdI_2 , и вообще точность этих оценок уменьшается с уменьшением координационных чисел. Объяснение этого можно усмотреть из рис. 20, на котором изображена зависимость точных значений

Т а б л и ц а II.16

Приведенные КМ α_R и их приближенные оценки для некоторых структур бинарных соединений

Структурный тип	α_R	Приближенные расчеты α_R			
		$1/p$	по уравнению (II.27)	\bar{p}	по уравнению (II.29)
NaCl	1,748	0,17	1,72	6	1,73
CsCl	1,763	0,13	0,76	8	1,79
CaF ₂	1,639	0,21	1,68	5,33	1,70
ZnS (сфалерит)	1,638	0,25	1,64	4	1,64
CdI ₂	1,461	0,28	1,61	4	1,64
Cu ₂ O	1,481	0,42	1,47	2,67	1,50
SiO ₂ (β-квистобалит)	1,484	0,42	1,47	2,67	1,50
TiO ₂ (рутил)	1,590	0,28	1,61	4	1,64
MgF ₂	1,587	0,28	1,61	4	1,64
ReCl ₃	1,362	0,42	1,47	2,67	1,50
α-Al ₂ O ₃ (корунд)	1,616	0,22	1,67	4,2	1,66
AlCl ₃	1,384	0,42	1,47	2,67	1,50

A_R от координационных чисел [12] для простых кубических структур соединений MX : во-первых, она нелинейна, а, во-вторых, распадается на две кривые — для примитивных решеток, с одной стороны, и для объемноцентрированных и гранецентрированных — с другой. Этот факт, очевидно, есть следствие того, что простое координационное число, т. е. число ближайших соседей, — недостаточная, хотя безусловно очень полезная характеристика структуры.

8. ПАРЦИАЛЬНЫЕ И ПРИВЕДЕННЫЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ КМ

Большая часть методов расчета констант Маделунга, например, весьма общий метод Эвальда или «прямой» метод Эвьена, построены таким образом, что в качестве первого и основного шага в них производится суммирование решеточных рядов для получения потенциала в точке решетки, занятой некоторым ионом и, следовательно, вычисления энергии этого иона. Полная маделунговская энергия, приходящаяся на формульную единицу, рассчитывается затем как полусумма энергий отдельных ионов. Уравнение (II.4) для кристалла общего типа M_kX_l может быть переписано в виде:

$$U = -\frac{1}{2} \left[\frac{kA_R(M)}{R} + \frac{lA_R(X)}{R} \right], \quad (\text{II.30})$$

а полная КМ в виде:

$$A = \frac{kA(M) + lA(X)}{2} = \frac{1}{2} \sum_i^{k+l} A(i). \quad (\text{II.31})$$

$A(i)$ называются парциальными КМ. Для простых структур, таких, как структурные типы $NaCl$, $CsCl$ и ZnS , в которых подрешетки катионов и анионов коммутативны (т. е. могут быть переставлены местами), энергия взаимодействия иона M со всеми другими ионами в кристалле равна энергии взаимодействия иона X со всеми остальными ионами, т. е. $A(M) = A(X)$ и

$$A(MX) = \frac{1}{2} [A(M^+) + A(X^-)] = A(M^+) = A(X^-). \quad (\text{II.32})$$

Для более сложных структур, например $NiAs$, TiO_2 , атомные подрешетки в которых некоммутируют между собой, парциальные КМ неодинаковы. Это, в частности, является общим свойством всех структур, в которых координационные числа различных ионов не равны и, как следствие, различны потенциалы, действующие на структурно неэквивалентные позиции.

В некоторых структурах атомы одного и того же химического элемента занимают разные структурные позиции. Тогда их парциальные КМ (и потенциалы в их положениях) отличаются друг от друга. Например, в Mn_2O_3 $\frac{1}{4}$ часть атомов Mn заполняет одну позицию, а $\frac{3}{4}$ — другую. Полная КМ этого кристалла следующим образом выражается через парциальные:

$$A(Mn_2O_3) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} A(MnI) + \frac{3}{2} A(MnII) + 3A(O) \right].$$

В кристалле $NbCl_4$ атомы Cl расположены в трех неэквивалентных позициях и, следовательно,

$$A(NbCl_4) = \frac{1}{2} [A(Nb) + A(Cl I) + A(Cl II) + 2A(Cl III)].$$

Поясним смысл парциальных КМ на примере молекул типа MX_n . Так, в линейной молекуле $X^-M^{2+}X^-$ на ион M^{2+} действуют потенциалы $-e/R$ от обоих X , т. е. полный потенциал $-2e/R$, и, следовательно, парциальная КМ $A(M^{2+}) = 2$. Для каждого из ионов X^- полный потенциал складывается из $-2e/R$ от иона M^{2+} и $e/2R$ от другого иона X^- , т. е. парциальная константа $A(X^-) = 1,5$.

Т а б л и ц а П.17
Парциальные КМ ионов в некоторых молекулах

Тип молекулы и ионное распределение зарядов	Геометрическая конфигурация	A (M ⁿ⁺)	A(X ⁻)	A (MX _n)	
M+X ⁻	Линейная	1,00	1,00	1,00	
M ²⁺ X ₂ ⁻		2,00	1,50	3,50	
M ²⁺ X ₂ ⁻		∠XMX = 140°	2,00	1,47	3,47
M ²⁺ X ₂ ⁻		∠XMX = 120°	2,00	1,42	3,42
M ²⁺ X ₂ ⁻		∠XMX = 95°	2,00	1,32	3,32
M ³⁺ X ₃ ⁻	Плоский треугольник	3,00	1,85	7,27	
	∠XMX = 120°				
M ⁴⁺ X ₄ ⁻	Плоский квадрат	4,00	2,0858	12,1716	
M ⁴⁺ X ₄ ⁻	Тетраэдр	4,00	2,1628	12,3256	
M ⁵⁺ X ₅ ⁻	Тригональная бипирамида	5,00	2,410	18,525	
M ⁶⁺ X ₆ ⁻	Октаэдр	6,00	2,6716	26,0147	
M ⁷⁺ X ₇ ⁻	Пентагональная бипирамида	7,00	2,878	34,572	
M ⁸⁺ X ₈ ⁻	Куб	8,00	3,065	44,259	

Выше приведена табл. П.17 с парциальными КМ отдельных ионов в молекулах типа MX_n.

Нетрудно показать, что полная КМ для молекулы Mⁿ⁺X_n⁻ будет следующим образом связана с парциальными отдельных ионов:

$$A(M^{n+}X_n^-) = \frac{n}{2} [A(M^{n+}) + A(X^-)]. \quad (П.33)$$

Значения A (MX_n) также приведены в табл. П.17. Для молекул MX₅ и MX₇ даны средние значения A (X⁻), полученные из (П.33).

Связь между электростатическим потенциалом в позиции i-иона и парциальными КМ выражается следующим уравнением:

$$\varphi(i) = \frac{A_a(i)}{a \cdot z_i} = \frac{A_R(i)}{R \cdot z_i}. \quad (П.34)$$

Следует отметить, что пока не существует полного единства мнений о том, каким образом определить парциальную КМ. Так, Хоппе [12] использует этот термин для доли i-иона в полной константе, в соответствии с уравнением

$$A(M_kX_l) = kA'(M^{l+}) + lA'(X^{k-}). \quad (П.35)$$

Из (П.30) и (П.35) следует, что

$$A(i) = 2A'(i). \quad (П.36)$$

Для соединений MX, кристаллизующихся в структуре одного типа (например, ZnS), но с разными валентностями атомов (например, формулы ионного распределения зарядов Cu¹⁺Cl¹⁻, Zn²⁺S²⁻, Ga³⁺As³⁻) парциальные КМ ионов относятся друг к другу, очевидно, как z² (как и полные A). Таким образом, если разделить их на z², то мы получим величину, которая будет зависеть только от геометрии структуры и давать электростатическую характеристику ионной позиции в данном структурном типе.

Очевидно, полезно распространить подобные соотношения на более широкий круг соединений. Оказывается, это можно сделать, если ввести дополнительно некоторые простые связи. Для бинарных соединений общего типа

$M_k X_e$ справедливо равенство:

$$mz_M z_X = kz_M^2 + lz_X^2 = \sum_i^{k+l} z_i^2. \quad (\text{II.37})$$

Из (II.37) и (II.25) следует, что полную КМ можно представить в виде

$$A(M_k X_l) = \frac{1}{2} m z_M z_X \alpha = \frac{1}{2} [kz_M^2 \alpha(M) + lz_X^2 \alpha(X)] = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \alpha(i), \quad (\text{II.38})$$

где

$$\alpha(i) = \frac{A(i)}{z_i^2} \quad (\text{II.39})$$

— так называемая приведенная парциальная КМ. Ее связь с потенциалом $\varphi(i)$ легко получить из (II.39) и (II.34):

$$\varphi(i) = \frac{\alpha_R(i) \cdot z_i}{R}. \quad (\text{II.40})$$

Основное значение $\alpha(i)$ заключается в том, что они, как и приведенные константы α , зависят только от геометрии структуры и могут быть простым образом с ней связаны (см. ниже).

Другое применение этой характеристики связано с разделением маделунговской энергии кристалла (или молекулы) на вклады отдельных ионов. Подставляя $\alpha_R(i)$ вместо $A_R(i)$ в уравнение (II.30), получаем

$$U = -\frac{1}{2R} [kz_M^2 \alpha(M) + lz_X^2 \alpha(X)] = -\frac{1}{2R} \sum_i z_i^2 \alpha(i). \quad (\text{II.41})$$

Очевидно, что в такой записи легко выделить энергетические вклады отдельных ионов:

$$U = kU(M) + lU(X) = k \frac{z_M^2 \alpha'(M)}{R} + l \frac{z_X^2 \alpha'(X)}{R}, \quad (\text{II.42})$$

где

$$\alpha'(i) = \frac{1}{2} \alpha(i) = \frac{A(i)}{2z_i^2} = \frac{A'(i)}{z_i^2}. \quad (\text{II.43})$$

Именно как $\alpha'(i)$ определяется приведенная парциальная КМ в работе [12]. Наряду с $\alpha(i)$, она может быть полезной для ряда приложений, как мы увидим позже (см. главу IV). Здесь же отметим только, что при приближенном предположении, что радиус i -иона составляет половину кратчайшего расстояния между ионами противоположных знаков в кристаллической структуре, т. е. $r_i \approx 1/2 R$, можем записать следующее разложение:

$$U \simeq k \frac{z_M^2 \alpha(M)}{r_M} + l \frac{z_X^2 \alpha(X)}{r_X} = \sum_i^{k+l} \frac{z_i^2 \alpha(i)}{r_i}, \quad (\text{II.44})$$

которое является, по-видимому, первым достаточно ясным оправданием системы ЭКов (энергетических коэффициентов) А. Е. Ферсмана [51]. Как известно, Ферсман выдвинул предположение, что энергия решетки кристалла может быть получена аддитивно из энергий отдельных ионов

$$U = \sum_i \mathcal{E}K(i), \quad (\text{II.45})$$

причем $\mathcal{E}K(i)$ пропорционален величине z_i^2/r_i . Сравнение (II.45) и (II.44), во-первых, показывает, что интуитивная догадка такого крупнейшего учено-

го, как А. Е. Ферсман, была во многом верной и, во-вторых, указывает на границы применимости этого предположения.

К сожалению, в большинстве работ, посвященных расчету КМ, не приводятся энергии отдельных ионов и парциальные КМ. Эти последние, как будет видно из дальнейшего, могут иметь весьма существенное значение для целого ряда приложений.

В последнее время, однако, были рассчитаны парциальные константы [12] и потенциалы в катионных и анионных позициях некоторых структурных типов ([11] и немногие другие работы). Табл. II.18 дает систематическую и расширенную сводку этих данных. В табл. II.19 выделены данные по силикатам, пересчитанные нами на основе работ [52, 53], приведены потенциалы $\varphi(i)$, парциальные $A_R(i)$ и $A_a(i)$ и приведенные парциальные $\alpha_R(i)$ КМ в катионных и анионных позициях. Указаны также кратчайшие межатомные расстояния R (Å), к которым отнесены α_R и A , так как эти данные не всегда можно найти в справочниках и структурных сводках.

Небезынтересно попытаться сделать некоторый анализ сведений табл. II.18. Едва ли можно получить много полезной информации из сравнительного рассмотрения первых столбцов этой таблицы. На помощь снова приходят величины $\alpha_R(i)$, которые отражают влияние одной лишь геометрии структуры на электростатические свойства той или иной ионной позиции. Заметим прежде всего, что эти величины изменяются в пределах от 2,2 до 1,4, причем верхний предел относится к анионным позициям, а нижний — к катионным и, кроме того, этот максимальный интервал значений $\alpha_R(i)$ соответствует молекулярным кристаллам, таким как NbCl_4 и SiF_4 . В координационных структурах $\alpha_R(i)$ изменяются обычно лишь в интервале 1,3—1,8, но снова $\alpha_R(i)$ для анионных позиций почти всегда больше, чем для катионных. Это положение иллюстрируется табл. II.20 и II.21, в которых приведены отношения $\alpha_R(X)/\alpha_R(M)$ для некоторых галогенидов и окислов соответственно. В случаях, когда анионы занимали неэквивалентные позиции, были взяты наибольшие значения $\alpha_R(X)$. Из сопоставления данных легко сделать вывод, что отношение $\alpha_R(X)/\alpha_R(M)$ увеличивается с увеличением отношения валентности катиона к валентности аниона z_M/z_X . Эта зависимость может быть приближенно описана уравнением:

$$\frac{\alpha_R(X)}{\alpha_R(M)} = 0,8 + 0,2 \frac{z_M}{z_X}. \quad (\text{II.46})$$

При $z_M = z_X$ величины $\alpha_R(X)$ и $\alpha_R(M)$ равны или почти равны друг другу, что следует из уравнения (II.45). Из него мы получаем также объяснение, почему для одного кажущегося исключения тенорита Cu_2O это отношение меньше 1: при $z_M/z_X = 0,5$ уравнение (II.5) дает $\alpha_R(X)/\alpha_R(M) = 0,9$, что удовлетворительно совпадает с правильным значением 0,856. Из более тонких деталей отметим, что в пределах группы соединений с одним значением z_M/z_X отношение $\alpha_R(X)/\alpha_R(M)$ увеличивается при переходе от координационных структур к цепочечным, слоистым или молекулярным (или, что то же самое, при росте ковалентности связи): примером является ряд $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CrCl}_2$, в котором это отношение возрастает от 1,075 до 1,215, изменяясь вокруг значения 1,2 из уравнения (II.45).

Конечно, представляет интерес знать не только отношения $\alpha_R(i)$, но и их абсолютные значения. Поэтому полезно установить приближенные корреляции этих величин с геометрическими характеристиками структур, такими, как координационное число и т. д. Это было сделано Хоппе [12] для катионов с различными зарядами (рис. 21, а). Обратим внимание на то, что при низких координационных числах уменьшение $\alpha_R(i)$ с ростом z_i более сильное. На основании табл. II.16 мы можем теперь сделать существенные дополнения к этим выводам. Рассмотрим, например, изменение $\alpha_R(i)$ в зависимости от z в группе соединений со структурой перовскита: ReO_3 , NaTaO_3 , SrTiO_3 ,

Т а б л и ц а II.18

Парциальные КМ ионов в кристаллах некоторых структурных типов

Соединение	Структурный тип	Ион	$\varphi(i)$, $e_0/\text{Å}$	$A_R(i)$	$A_a(i)$	$\alpha_R(i)$	Литературный источник
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^*$ ($R_{\text{Al-O}}=1,848\text{Å}$)	Корунд	Al^{3+}	-2,540	14,080	39,075	1,564	[11]
		O^{2-}	1,832	6,770	18,789	1,692	
AsI_3^{**}	AsI_3	As^{3+}	-1,218	—	30,145	—	[11]
		I^-	0,586	—	4,834	—	
BaHCl ($R_{\text{Ba-H}}=2,63$)	PbFCl	Ba^{2+}	-1,135	5,977	10,006	1,494	[11]
		Cl^-	0,537	1,414	2,367	1,414	
		H^-	0,655	1,725	2,887	1,725	
BaTiO_3 , куб. ($R_{\text{Ti-O}}=2,00$)	Перовскит	Ba^{2+}	-1,3431	5,372	10,772	1,343	[11]
		Ti^{4+}	-3,0854	24,0854	49,490	1,543	
		O^{2-}	1,6092	6,437	12,906	1,609	
BiI_3^{**}	AsI_3	Bi^{3+}	-1,236	11,458	30,146	1,273	[11]
		I^-	0,576	1,780	4,683	1,780	
BiF_3 , куб. ($R_{\text{Bi-F}}=2,56$)	Li_3Bi	Bi^{3+}	-1,868	14,346	32,852	1,561	[12]
		F^-	—	—	—	—	
BiOBr ($R_{\text{Bi-O}}=2,32$)	PbFCl	Bi^{3+}	-1,893	13,175	22,239	1,464	[11]
		O^{2-}	1,532	7,108	11,999	1,777	
		Br^-	0,514	1,192	2,013	1,192	
CaCl_2 ($R_{\text{Ca-Cl}}=2,708$)		Ca^{2+}	-1,111	6,017	13,865	1,504	[11]
		Cl^-	0,638	1,728	3,981	1,728	
CaF_2	Флюорит	Ca^{2+}	-1,385	6,537	15,132	1,634	[11]
		F^-	0,745	1,758	4,070	1,758	
CaCu_2O_3	CaCu_2O_3	Ca^{2+}	-1,468	5,4013	—	1,350	[48]
		Cu^{2+}	-1,702	6,2618	—	1,565	
		$\text{O}_{\text{II}}^{2-}$	1,577	5,8042	—	1,451	
		O_{I}^{2-}	1,643	6,0454	—	1,511	
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	La_2O_3	Ce^{3+}	-1,928	—	23,159	—	[11]
		O^{2-}	1,557	—	12,468	—	
		S^{2-}	1,048	—	8,392	—	
CrCl_2 ($R_{\text{Cr-Cl}}=2,37$)	CaCl_2	Cr^{2+}	-1,185	5,617	14,158	1,404	[11]
		Cl^-	0,711	1,685	4,248	1,685	
Cr_2O_3^* ($R_{\text{Cr-O}}=1,97$)	Корунд	Cr^{3+}	-2,427	14,343	38,953	1,594	[11]
		O^{2-}	1,764	6,950	18,875	1,738	
CsCl	CsCl	Cs^+	-0,4936	1,7627	2,0352	1,7627	[11]
		Cl^-	0,4936	1,7627	2,0352	1,7627	
CuO ($R_{\text{Cu-O}}=1,88$)	Тенорит	Cu^{2+}	-1,684	6,332	15,670	1,583	[11]
		O^{2-}	1,662	6,249	15,467	1,562	
Cu_2O ($R_{\text{Cu-O}}=1,85$)	Куприт	Cu^+	-0,886	1,639	3,783	1,639	[11]
		O^{2-}	1,517	5,613	12,954	1,403	
CuFeO_2^*	CsCl_2I	Cu^{2+}	-1,122	—	13,372	—	[11]
		Fe^{2+}	-2,191	—	26,112	—	
		O^{2-}	1,527	—	16,959	—	

Т а б л и ц а II.18 (продолжение)

Соединение	Структурный тип	Ион	$\varphi(i), e_0/\text{Å}$	$A_R(i)$	$A_a(i)$	$\alpha_R(i)$	Литературный источник	
CuFeO ₂	CsCl ₂ I	II {	Cu ⁺	-0,860	—	5,125	—	[11]
			Fe ³⁺	-2,453	—	43,852	—	
			O ²⁻	1,423	—	20,141	—	
FeCl ₃ **	AsI ₃	Fe ³⁺	Cl ⁻	-1,488	—	30,168	—	[11]
			Cl ⁻	0,703	—	4,751	—	
α -Fe ₂ O ₃ * ($R_{Fe-O} = 1,91$)	Корунд	Fe ³⁺	O ²⁻	-2,416	13,844	39,237	1,538	[11]
			O ²⁻	1,731	6,612	18,742	1,653	
GeO ₂ ($R_{Ge-O} = 1,91$)	Рутил	Ge ⁴⁺	O ²⁻	-3,240	24,754	56,959	1,547	[11]
			O ²⁻	1,871	7,147	16,446	1,787	
IrF ₃	VF ₃	Ir ³⁺	F ⁻	-2,064	—	33,548	—	[11]
			F ⁻	0,868	—	4,703	—	
LaF ₃ ($R_{La-F} = 2,353$)	LaF ₃	La ³⁺	F _I ⁻	-1,894	13,370	23,569	1,486	[11]
			F _I ⁻	0,747	1,758	3,099	1,758	
			F _{II} ⁻	0,661	1,556	2,742	1,556	
LaAlO ₃ ($a = 3,881$, $R_{Al-O} = 1,94$)	Перовскит	La ³⁺	Al ³⁺	-1,913	11,134	22,273	1,237	[11]
			Al ³⁺	-2,665	15,510	31,028	1,723	
			O ²⁻	1,538	5,967	11,938	1,492	
La ₂ O ₃ ($R_{La-O} = 2,371$)	La ₂ O ₃	La ³⁺	O _I ²⁻	-2,012	14,070	23,766	1,563	[11]
			O _I ²⁻	1,384	6,563	10,898	1,641	
			O _{II} ²⁻	1,388	6,582	10,930	1,645	
LiCrO ₂	CsCl ₂ I	Li ⁺	Cr ³⁺	-1,281	—	6,533	—	[11]
			Cr ³⁺	-2,103	—	32,176	—	
			O ²⁻	1,692	—	17,258	—	
MoF ₃ ($R_{Mo-F} = 1,949$)	ScF ₃	Mo ³⁺	F ⁻	-2,140	12,513	36,376	1,390	[11]
			F ⁻	0,960	1,871	5,439	1,871	
NaCl	NaCl	Na ⁺	Cl ⁻	-0,621	1,7476	3,4951	1,7476	[11]
			Cl ⁻	0,621	1,7476	3,4951	1,7476	
NaFeO ₂	CsCl ₂ I	Na ⁺	Fe ³⁺	-0,763	—	4,265	—	[11]
			Fe ³⁺	-2,510	—	42,093	—	
			O ²⁻	1,688	—	18,872	—	
NaTaO ₃ ($R_{Ta-O} = 1,94$)	Перовскит, куб.	Na ⁺	Ta ⁵⁺	-0,864	1,676	3,353	1,676	[11]
			Ta ⁵⁺	-3,714	36,026	72,070	1,441	
			O ²⁻	1,789	6,941	73,886	1,735	
NbCl ₄	NbCl ₄	Nb ⁴⁺	Cl _I ⁻	—	17,9030	—	1,1190	[12]
			Cl _I ⁻	—	2,2204	—	2,2204	
			Cl _{II} ⁻	—	2,0282	—	2,0282	
			Cl _{III} ⁻	—	1,5748	—	1,5748	
NbCl ₅	NbCl ₅	Nb ⁵⁺	Cl ⁻	—	27,550	—	1,102	[12]
			Cl ⁻	-1,185	5,972	9,731	1,493	
PbFCl ($R_{Pb-F} = 2,52$)	PbFCl	Pb ²⁺	Cl ⁻	0,534	1,346	2,193	1,346	[11]
			F ⁻	0,753	1,897	3,092	1,897	
			F ⁻	-2,276	13,246	48,144	1,472	
Pb ₂ O ₃ ($R_{Pb-O} = 1,94$)	Pb ₂ O ₃	Pb _I ³⁺	Pb _{II} ³⁺	-1,949	11,343	41,221	1,260	[11]
			Pb _{II} ³⁺	1,483	5,754	20,910	1,438	

Т а б л и ц а II.18 (продолжение)

Соединение	Структурный тип	Ион	$\varphi(i)$ $e_0/\text{Å}$	$A_R(i)$	$A_a(i)$	$\alpha_R(i)$	Литературный источник	
Pr ₂ O ₃ , куб.	Биксбиит	O _{II} ²⁻	1,390	5,393	19,599	1,348	[10]	
		O _{III} ²⁻	1,473	5,715	20,769	1,428		
		Pr ³⁺	—	—	68,1034	—		
		O ²⁻	—	—	29,9752	—		
PuBr ₃	PuBr ₃	Pu ³⁺	-1,352	9,227	51,268	1,025	[11]	
		Br _I ⁻	0,445	1,012	5,625	1,012		
		Br _{II} ⁻	0,600	1,365	7,584	1,365		
ReO ₃ ($a = 3,881$, $R_{\text{Re-O}} = 1,94$)	«Перовскит» (с катионной вакансией v)	v	-0,340	0	0	0	[11]	
		Re ⁶⁺	-4,238	49,343	98,686	1,371		
		O ²⁻	1,914	7,428	14,856	1,857		
SbSI	BiSbCl	I	Sb ³⁺	-1,541	—	39,249	—	[11]
			S ²⁻	1,268	—	21,531	—	
			I ⁻	0,481	—	4,084	—	
		II	Sb ⁺	-0,423	—	3,591	—	
			S ⁰	0,163	—	0	—	
			I ⁻	0,428	—	3,634	—	
ScF ₃ ($R_{\text{Sc-F}} = 2,01$)	ReO ₃	Sc ³⁺	-2,448	12,330	24,660	1,370	[12]	
SnO ₂ ($R_{\text{Sn-O}} = 2,06$)	Рутил	Sn ⁴⁺	-2,976	24,522	56,389	1,533	[11]	
		O ²⁻	1,709	7,041	16,191	1,760		
SnF ₄ ($R_{\text{Sn-F}} = 1,943$)	SnF ₄	Sn ⁴⁺	-2,705	21,030	43,085	1,314	[12]	
		F _I ⁻	1,067	2,073	4,297	2,073		
		F _{II} ⁻	0,770	1,496	3,116	1,496		
SrHf ($R_{\text{Sr-H}} = 2,76$)	PbFCl	Sr ²⁺	-1,109	6,122	9,695	1,531	[11]	
		H ⁻	0,589	1,626	2,575	1,626		
		I ⁻	0,540	1,490	2,360	1,490		
SrTiO ₃ $a = 3,88$ ($R_{\text{Ti-O}} = 1,95$)	Перовскит	Sr ²⁺	-1,380	5,389	10,778	1,347	[11]	
		Ti ⁴⁺	-3,170	24,758	49,517	1,547		
		O ²⁻	1,653	6,455	12,910	1,614		
SiF ₄ ($R_{\text{Si-F}} = 1,547$)	SiF ₄	Si ⁴⁺	-2,847	17,6524	61,605	1,103	[12]	
		F ⁻	1,184	1,8314	6,380	1,831		
TiO ₂ ($R_{\text{Ti-O}} = 1,945$)	Рутил	Ti ⁴⁺	-3,107	24,172	57,094	1,511	[11]	
		O ²⁻	1,797	6,990	16,511	1,748		
TiO ₂ ($R_{\text{Ti-O}} = 1,937$)	Апатаз	Ti ⁴⁺	-3,081	23,872	46,646	1,492	[11]	
		O ²⁻	1,839	7,124	13,921	1,781		
TiO ₂ ($R_{\text{Ti-O}} = 1,842$)	Брукит	Ti ⁴⁺	-3,093	22,789	11,3624	1,424	[11]	
		O _I ²⁻	1,800	6,631	33,062	1,658		
		O _{II} ²⁻	1,820	6,705	33,430	1,676		
Ti ₂ O ₃ * ($R_{\text{Ti-O}} = 2,01$)	Корунд	Ti ³⁺	-2,336	14,086	38,060	1,565	[11]	
		O ²⁻	1,710	6,874	18,574	1,798		

Таблица II.18 (окончание)

Соединение	Структурный тип	Ион	$\varphi (i), e_0/\text{Å}$	$A_R (i)$	$A_a (i)$	$\alpha_R (i)$	Литературный источник
TuOI ($R_{\text{Tu-O}} = 2,26$)	PbFCl	Tu ³⁺	-1,804	12,231	21,080	1,359	[11]
		O ²⁻	1,753	7,924	13,656	1,981	
		I ⁻	0,458	1,035	1,784	1,035	
VF ₃ ($R_{\text{V-F}} = 1,94$)	VF ₃	V ³⁺	-2,121	12,344	34,188	1,371	[11]
		F ⁻	0,938	1,820	5,040	1,820	
V ₂ O ₃ * ($R_{\text{V-O}} = 1,96$)	Корунд	V ³⁺	-2,318	13,630	39,269	1,517	[11]
		O ²⁻	1,692	6,633	19,109	1,658	
XeF ₂ ($R_{\text{Xe-F}} = 1,983$)	XeF ₂	Xe ²⁺	-1,235	4,8988	10,660	1,2247	[12]
		F ⁻	0,681	1,3498	2,937	1,3498	
XeF ₄ ($R_{\text{Xe-F}} = 1,932$)	XeF ₄	Xe ⁴⁺	-2,436	18,8276	49,253	1,777	[12]
		F _I ⁻	0,852	1,6466	4,308	1,6466	
		F _{II} ⁻	0,847	1,6368	4,282	1,6368	
ZnO ($R_{\text{Zn-O}} = 1,796$)	Цинкит	Zn ²⁺	-1,668	5,991	10,842	1,498	[11]
		O ²⁻	1,668	5,991	10,842	1,498	
ZrO ₂ ($R_{\text{Zr-O}} = 2,04$)	Баделит	Zr ⁴⁺	-2,938	23,974	60,469	1,498	[11]
		O _I ²⁻	1,586	6,471	16,321	1,618	
		O _{II} ²⁻	1,698	6,928	17,474	1,732	

* Ромбоэдрическая установка.

** Ромбоэдрическая установка, несколько идеализированные координаты атомов.

Таблица II.19

КМ, потенциалы в позициях ионов и парциальные КМ некоторых силикатов

Соединение	A_R	Ион	$\varphi (i), e_0/\text{Å}$	$A_R (i)$	$\alpha_R (i)$
Форстерит Mg ₂ SiO ₄ ($R_{\text{Si-O}} = 1,634 \text{ Å}$)	28,3675	M ₁ (Mg ²⁺)	-1,622	5,301	1,325
		M ₂ (Mg ²⁺)	-1,742	5,693	1,423
		Si ⁴⁺	-3,259	21,301	1,331
		O ₁	1,922	6,281	1,570
		O ₂	1,909	6,239	1,560
		O ₃	1,828	5,974	1,493
		Фаялит Fe ₂ SiO ₄ ($R_{\text{Si-O}} = 1,638 \text{ Å}$)	28,2257	M ₁ (Fe ²⁺)	-1,570
M ₂ (Fe ²⁺)	-1,710			5,602	1,400
Si ⁴⁺	-3,272			21,438	1,340
O ₁	1,906			6,244	1,561
O ₂	1,889			6,188	1,547
O ₃	1,791			5,867	1,467
Ортоферросидит Fe ₂ Si ₂ O ₆ ($R_{\text{Si-O}} = 1,619 \text{ Å}$)	45,9620			M ₁ (Fe ²⁺)	-1,777
		M ₂ (Fe ²⁺)	-1,629	5,275	1,319
		Si _A	-3,367	21,805	1,363
		Si _B	-3,321	21,507	1,344
		O _{1A}	1,843	5,968	1,492
		O _{2A}	1,810	5,861	1,465

Таблица II.19 (продолжение)

Соединение	A_R	Ион	$\varphi(i), e_0/\text{Å}$	$A_R(i)$	$\alpha_R(i)$
Клиноферросилит $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ($R_{\text{Si-O}} = 1,629 \text{ Å}$)	46,0346	O_{3A}	2,144	6,942	1,736
		O_{1B}	1,835	5,942	1,485
		O_{2B}	1,843	5,968	1,492
		O_{3B}	2,145	6,946	1,736
		$\text{M}_1(\text{Fe}^{2+})$	-1,801	5,868	1,467
		$\text{M}_2(\text{Fe}^{2+})$	-1,646	5,363	1,341
		Si_A	-3,338	21,750	1,360
		Si_B	-3,290	21,438	1,340
		O_{1A}	1,825	5,946	1,486
		O_{2A}	1,806	5,884	1,471
		O_{3A}	2,153	7,014	1,754
		O_{1B}	1,819	5,926	1,482
		O_{2B}	1,816	5,917	1,479
		O_{3B}	2,154	7,018	1,754
Диоксид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ($R_{\text{Si-O}} = 1,634 \text{ Å}$)	45,7605	Ca^{2+}	-1,935	6,324	1,581
		Mg^{2+}	-1,442	4,712	1,178
		Si^{4+}	-3,311	21,641	1,352
		O_1	1,773	5,794	1,449
		O_2	1,791	5,853	1,463
		O_3	2,136	6,980	1,745
		Грюнерит $(\text{Fe}_{1,2}\text{Mg}_{0,8})\text{Si}_5\text{O}_{22}(\text{OH})_{1,5} \times$ $\times \text{F}_{0,5}$ ($R_{\text{Si-O}} = 1,624 \text{ Å}$)	177,1496	$\text{M}_1(\text{Fe}^{2+})$	-1,543
$\text{M}_2(\text{Fe}^{2+})$	-1,752			5,690	1,423
$\text{M}_3(\text{Fe}^{2+})$	-1,519			4,934	1,233
$\text{M}_4(\text{Fe}^{2+})$	-1,610			5,229	1,307
Si_1	-3,317			21,547	1,347
Si_2	-3,351			21,768	1,360
O_1	1,940			6,301	1,575
O_2	1,877			6,096	1,524
OH^-	0,860			1,397	1,397
O_4	1,837			5,967	1,492
O_5	2,100			6,821	1,705
O_6	2,102			6,827	1,707
O_7	2,081			6,759	1,690
Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($R_{\text{Si-O}} = 1,612 \text{ Å}$)	65,5847			Na^+	-0,971
		$\text{Al}^{3+}-\text{T}_1(\text{O})$	-2,549	12,327	1,370
		$\text{Si}^{4+}-\text{T}_1(\text{M})$	-3,327	21,452	1,341
		$\text{Si}^{4+}-\text{T}_2(\text{O})$	-3,295	21,246	1,328
		$\text{Si}^{4+}-\text{T}_2(\text{M})$	-3,320	21,407	1,338
		O_{A1}	1,889	6,090	1,522
		O_{A2}	2,081	6,709	1,677
		O_{BO}	1,937	6,245	1,561
		O_{BM}	2,203	7,102	1,776
		O_{CO}	1,972	6,358	1,590
		O_{CM}	2,152	6,938	1,735
		O_{DO}	1,981	6,387	1,597
		O_{DM}	2,237	7,212	1,803

Т а б л и ц а П.19 (окончание)

Соединение	A_R	Ион	$\varphi(i), e_0/\text{Å}$	$A_R(i)$	$\alpha_R(i)$		
Микроклин $KAlSi_3O_8$ ($R_{Si-O} = 1,614 \text{ Å}$)	65,5658	K^+	-0,826	1,333	1,333		
		$Al^{3+}-T_1(O)$	-2,617	12,672	1,408		
		$Si^{4+}-T_1(M)$	-3,291	21,247	1,328		
		$Si^{4+}-T_2(O)$	-3,261	21,053	1,316		
		$Si^{4+}-T_2(M)$	-3,342	21,576	1,348		
		O_{A1}	1,899	6,130	1,532		
		O_{A2}	2,117	6,824	1,706		
		O_{BO}	2,009	6,485	1,621		
		O_{BM}	2,233	7,208	1,802		
		O_{CO}	1,914	6,178	1,545		
		O_{CM}	2,176	7,024	1,756		
		O_{DO}	1,971	6,362	1,591		
		O_{DM}	2,228	7,192	1,798		
		Пирофиллит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ ($R_{Si-O} = 1,65$)	—	Al^{3+}	—	—	1,14
				Si_1	—	—	1,42
Si_2	—			—	1,42		
O_1	—			—	1,80		
O_2	—			—	1,80		
O_{T1}	—			—	1,60		
O_{T2}	—			—	1,70		
O_{T3}	—			—	1,70		
OH^-	—			—	1,80		
Тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ ($R_{Si-O} = 1,65$)	—			Mg^{2+}	—	—	1,90
		Si_1, Si_2	—	—	1,45		
		O_1	—	—	1,80		
		O_2	—	—	1,80		
		O_{T1}	—	—	1,60		
		O_{T2}	—	—	1,60		
		O_{T3}	—	—	1,60		
		OH^-	—	—	1,80		
		Монтмориллонит $Na_x(H_2O)_4 \cdot \{Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2\}$ ($R_{Si-O} = 1,65$)	—	Al^{3+}	—	—	1,22
Si_1	—			—	1,40		
Si_2	—			—	1,40		
O_1	—			—	1,70		
O_2	—			—	1,70		
O_{T1}	—			—	1,70		
O_{T2}	—			—	1,70		
O_{T3}	—			—	1,80		
OH^-	—			—	1,60		

$LaAlO_3$. Первый из катионов в каждом из этих соединений (в ReO_3 это место вакантное) занимает позицию с координационным числом 12, второй — октаэдрическую позицию. На рис. 22 изображены зависимости $\alpha_R(i)$ в этих двух позициях от зарядов ионов. Мы должны отметить обратный ожидаемому из рис. 21, а порядок в ходе кривых: зависимость от z для координационного числа 12 более сильная, чем для координационного числа 6. Кроме того, кривая для октаэдрической позиции значительно смещена по отношению к соответствующей идеализированной прямой на рис. 21, а. Заметим, что $\alpha_R(O^{2-})$

в этих соединениях не остается постоянной (хотя координационное число кислорода 6 не изменяется) и существенно уменьшается от 1,857 в ReO_3 до 1,492 в LaAlO_3 , причем существует линейная связь между $\alpha_R (\text{O}^{2-})$ и разностью зарядов катионов ($z_B - z_A$) (рис. 23). На рис. 24 показана зависимость $\alpha_R (i)$ от z_i при координационном числе 6 (октаэдр) для различных соединений из табл. II.18. Она изображается широкой полосой, т. е. нет строгой зависимости между рассматриваемыми параметрами, хотя имеется стремление α_R в среднем к некоторому уменьшению с ростом заряда.

Т а б л и ц а II.20

Отношение $\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$ для некоторых галогенидов

Соединение	$\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$	Соединение	$\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$	Соединение	$\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$
CsCl	1,000	LaF ₃	1,190	FeCl ₃	1,418
NaCl	1,000	IrF ₃	1,261	SnF ₄	1,577
CaF ₂	1,075	VF ₃	1,325	SiF ₄	1,660
CaCl ₂	1,162	PuBr ₃	1,331	NbCl ₄	1,903
CrCl ₂	1,215	MoF ₃	1,346		

Т а б л и ц а II.21

Отношение $\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$ для некоторых окислов

Соединение	$\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$	Соединение	$\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$	Соединение	$\alpha_R (X)/\alpha_R (M)$
Cu ₂ O	0,856	V ₂ O ₃	1,095	GeO ₂	1,152
CuO	0,998	Ti ₂ O ₃	1,098	TiO ₂	1,155
ZnO	1,000	Al ₂ O ₃	1,121	ZrO ₂	1,157
La ₂ O ₃	1,053	SnO ₂	1,148	ReO ₃	1,353
Cr ₂ O ₃	1,091				

Анализ данных табл. II.20, II.21 и рис. 23, 24 указывает на то, что α_R некоторого иона (аниона в частности) зависит не только от его координационного числа, но в значительной степени и от заряда (валентности) ионов, находящихся в его ближайшем окружении: чем больше этот заряд, тем больше α_R рассматриваемого центрального иона. Для кислорода и фтора эта зависимость показана на рис. 25. Основное различие заключается в том, что для иона фтора его приведенные парциальные КМ постоянно выше при тех же зарядах координирующих катионов, чем для кислорода. Синтез указанных данных позволил нам дать новую зависимость α_R от зарядов и координационного числа (см. рис. 21,б).

Хотя основные закономерности в поведении приведенных парциальных КМ здесь и намечены, следует ожидать выявления новых существенных деталей по мере накопления расчетных данных. В заключение этой главы рассмотрим некоторые возможности получения предварительной информации химического характера из самих значений КМ.

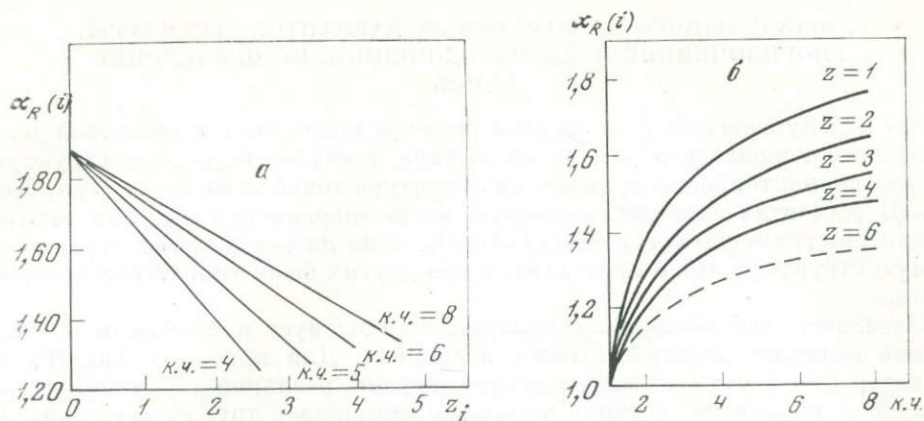


Рис. 21. Приведенные парциальные КМ в зависимости от заряда и координационного числа

а — по данным Р. Хоппе [12]; б — по данным автора

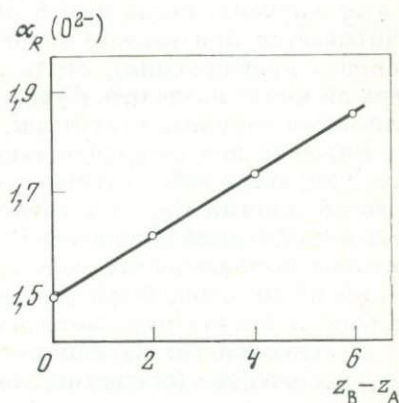
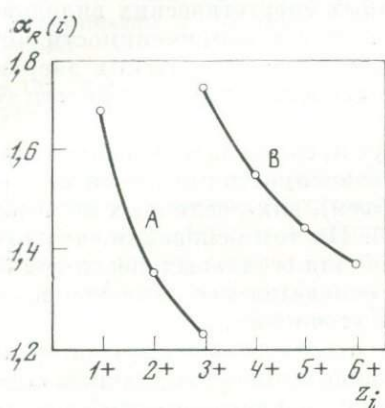


Рис. 22. Зависимость $\alpha_R(i)$ от заряда катиона в структуре перовскитов ABO_3

Рис. 23. Линейная зависимость приведенной парциальной КМ иона кислорода в перовскитах от разности зарядов катионов В и А

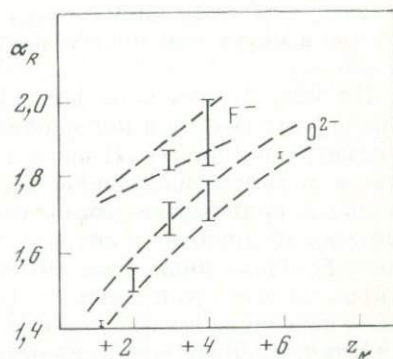
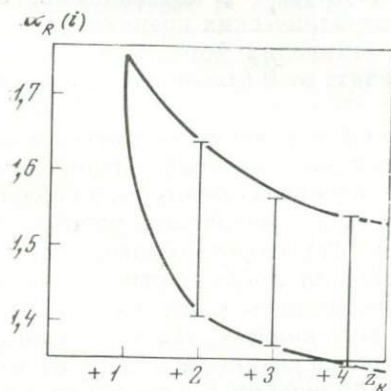


Рис. 24. α_R катионов с к. ч. = 6 в зависимости от заряда (молекулярные кристаллы исключены)

Рис. 25. Зависимость α_R ионов кислорода и фтора от заряда катиона — ближайшего соседа

9. ВЫБОР ОДНОГО ИЗ ВОЗМОЖНЫХ ВАРИАНТОВ СТРУКТУРЫ. УПОРЯДОЧЕННОЕ И НЕУПОРЯДОЧЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ

Расчет маделунговской доли энергии решетки может быть с некоторой долей условности использован для целей выбора наиболее вероятной структуры из ряда вариантов, если правильная структура точно неизвестна. Так, Хоппе [54] рассчитал электростатическую часть энергии решетки для четырех вариантов структуры соединения CaSi_2O_3 , один из которых представлял реальную структуру этого кристалла, а три других были гипотетическими моделями.

Оказалось, что реальной структуре соответствует наибольшая по абсолютной величине электростатическая энергия. Для криолита Na_3AlF_6 тот же автор [55] изучил маделунговскую энергию реальной структуры и двенадцати ее вариантов, которые несколько отличались друг от друга координатами атомов Na и F. Маделунговские энергии всех этих вариантов отличались друг от друга не более чем на 1%, причем снова наибольшее значение энергии относилось к реальной структуре. Нужно заметить, однако, что в этих случаях, когда целый ряд существенных энергетических вкладов не учитывается при расчете энергии (не говоря уже о неприменимости чисто ионного приближения), столь малое различие в маделунговских энергиях едва ли может позволить с уверенностью сделать выводы о стабильности того или иного варианта структуры.

Впрочем, иногда выводы такого рода могут представлять известный интерес. Так, автор работы [19] построил график зависимости плотности маделунговской энергии U/V от V (молекулярный объем), для различных полиморфных модификаций кремнезема SiO_2 (рис. 26). На том основании, что точка китита оказалась в стороне от плавной кривой для остальных шести модификаций кремнезема, было сделано довольно основательное заключение, что структура китита нуждается в пересмотре и уточнении.

К структурным вариациям иного сорта относится упорядоченное или неупорядоченное (статистическое) распределение атомов нескольких сортов (или одного сорта, но разных валентностей) по неэквивалентным структурным позициям. Процесс упорядочения особенно хорошо изучен [56] для кристаллов со структурой шпинели, в которой имеются тетраэдрические и октаэдрические катионные позиции. Обычно тетраэдрическую катионную подрешетку называют А-подрешеткой, а октаэдрическую — В-подрешеткой. Общая формула шпинелей $A[B_2]X_4$ (занятых октаэдрических позиций в 2 раза больше, чем тетраэдрических). В реальных шпинелях формальные заряды катионов могут изменяться в широких пределах: от 0 (катионная вакансия) до +5.

На рис. 27 показана величина A_c шпинелей в зависимости от среднего заряда катионов z_A в положениях A^1 для различных значений кислородного параметра u [56, 57]. Имея в виду, что увеличение параметра u по сравнению с идеальным значением 0,375 соответствует увеличению размера катиона в А-подрешетке, мы можем сделать из рис. 27 вывод, что благодаря маделунговской энергии в тетраэдрические положения А будут стремиться попасть большие ионы с малым зарядом или малые ионы с высоким зарядом. На самом деле это правило далеко не всегда выполняется, так как число реально действующих факторов упорядочения весьма велико (неионные взаимодействия, энергия отталкивания, энергия стабилизации в кристаллическом поле для ионов переходных элементов, энергия анионной поляризации и т. д.).

¹ Средний заряд в положениях В тем самым задается однозначно благодаря условию электронеутральности.

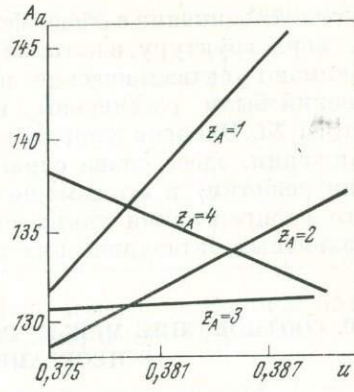
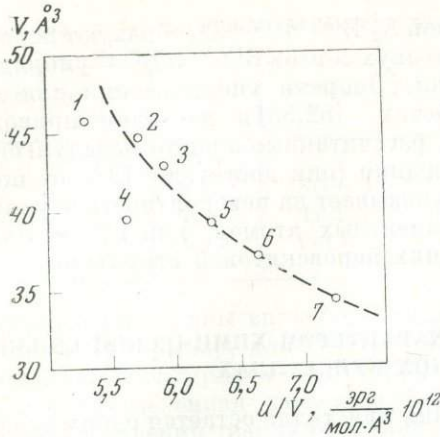


Рис. 26. Зависимость плотности маделунговской энергии U_M/V от молекулярного объема V для полиморфных модификаций кремнезема SiO_2

1 — α -кристаллит; 2 — α -тридимит; 3 — β -кристаллит; 4 — китит; 5 — α -кварц; 6 — β -кварц; 7 — коэсит

Рис. 27. КМ шпинелей в зависимости от среднего заряда катиона z_A и кислородного параметра u

Другим типом упорядочения в шпинелях является стремление более чем одного вида катионов нестатистически размещаться в пределах одной подрешетки А или В. При этом образуется так называемая сверхструктура и возможно изменение симметрии решетки (понижение симметрии по отношению к исходной кубической). Например, в магнетите Fe_3O_4 ниже $120^\circ K$ существует электронное упорядочение $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ (порядок 1 : 1 в В-подрешетке), при котором происходит превращение в ромбическую сверхструктуру. В шпинели $Li_{0,5}^+Fe_{0,5}^{3+}[Cr^{3+}]O_4$ в А-подрешетке упорядоченно размещаются ионы Li^+ и Fe^{3+} (порядок 1 : 1 в А-подрешетке). В табл. II.22 приведены разно-

Т а б л и ц а II.22

Энергия упорядочения в шпинельных сверхструктурах (в единицах e^2/a)

Разность зарядов между упорядочивающимися ионами	Порядок 1 : 1 в позициях		Порядок 1 : 3 в позиции В
	А	В	
1	0,5	1,0	0,7
2	2,0	4,0	2,8
3	4,5	9,0	6,4
4	—	16,0	11,2
5	—	25,0	—

Т а б л и ц а II.23

Энергия упорядочения в некоторых сложных перовскитах (ккал/моль)

Разность зарядов между упорядочивающимися ионами	Соединение	Энергия упорядочения	U
0	$Ca_2Ti_2O_6$	0	8561
1	$Ba_2Sc^3+Re^5+O_6$	142	8199
2	$Ba_2Ni^2+Re^6+O_6$	577	8755
3	$Ba_2Li+Re^7+O_6$	1286	9383

сти A_a между упорядоченным и неупорядоченным вариантами шпинельных структур такого типа [50]. Для приведенных выше примеров с помощью таких расчетов были получены следующие энергии упорядочения: 40 ккал для Fe_3O_4 и 113 ккал для $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ [58]. Эти цифры настолько велики, что они снова указывают на участие в этом процессе иных компенсирующих эффектов [56].

Многие соединения с общей формулой $A_2^{II}B^{IV+n}V^{IV+n}O_6$ образуют перовскитовую сверхструктуру, в которой атомы двух сортов B^{IV-n} и V^{IV+n} упорядочено занимают октаэдрические позиции. Энергии упорядочения для таких соединений были рассчитаны в работах [52,53] и частично приводятся в табл. II.23. Энергии упорядочения, рассчитанные в чисто маделунговском приближении, здесь снова слишком велики (они достигают 13% от полной энергии решетки), и это само по себе указывает на невероятность неупорядоченного распределения таких разновалентных атомов, как Li^+ и Re^{7+} , в эквивалентных октаэдрических позициях перовскитовой структуры.

10. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КМ И ХАРАКТЕРОМ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Маделунговская часть энергии сцепления кристалла остается одним из основных вкладов в полную энергию, даже если отказаться от предельно ионной модели и рассматривать более точное приближение (см. раздел 11 главы I). С другой стороны, любая кристаллическая структура организуется из атомов таким образом, чтобы обеспечить минимум энергии сцепления. Поэтому логично ожидать, что для веществ существенно ионных, для которых вклад маделунговской энергии особенно велик, будут характерны структуры такой геометрии, которые ведут к относительно большим значениям КМ и, наоборот, — существенно ковалентные вещества должны кристаллизоваться в структурах с низкими значениями КМ. Подробный анализ этого предположения был сделан в работе автора [59].

Напомним сначала об известной чувствительности таких структурных характеристик, как координационные числа, к характеру химической связи, а именно, об уменьшении среднего координационного числа с ростом ковалентности. Примером подобного эффекта является ряд: $CaF_2(8; 4) \rightarrow ZnF_2(6; 2) \rightarrow CdI_2(6; 3) \rightarrow BeF_2(4; 2) \rightarrow XeF_2(2; 1)$ (в скобках приведены координационные числа катиона и аниона соответственно). Поскольку установлена определенная связь между координационными числами и приведенными КМ (см. раздел 8 настоящей главы), то некоторое соответствие между последними и характером химической связи действительно должно существовать. Табл. II.24 содержит примеры, которые подтверждают этот вывод.

Т а б л и ц а II.24

Зависимость приведенной КМ α_R от характера химической связи

Соединение	$I_X - I_M$, эВ	α_R	Соединение	$I_X - I_M$, эВ	α_R	Соединение	$I_X - I_M$, эВ	α_R
CsCl	9,4	1,762	SrBr ₂	6,1	1,541	CdI ₂	1,5	1,461
NaCl	7,9	1,748	Cu ₂ O	5,9	1,481	ZrI ₄	1,3	1,365
CaF ₂	11,3	1,679	SiO ₂	5,5	1,467	XeF ₂	—	1,266
TiO ₂	6,8	1,590						

На этом этапе (как и ранее, глава I) мы ограничиваемся приближенным критерием характера химической связи, согласно которому чем меньше разность потенциалов ионизации связанных в соединении атомов, тем больше ковалентный характер этого соединения. Можно видеть, что табл. II.24 подтверждает наличие ожидаемой тенденции уменьшения α с уменьшением $I_X - I_M$. Очень простой и строгой связи между этими величинами тем не менее ожидать не следует прежде всего по той причине, что многие распространен-

Т а б л и ц а П.25

Корреляция A_R с критерием характера химической связи для соединений типа MX_2

Соединение	$I_X - I_M, \text{эв}$	A_R	Соединение	$I_X - I_M, \text{эв}$	A_R	Соединение	$I_X - I_M, \text{эв}$	A_R
CaF ₂	11,3	5,039	SrBr ₂	6,1	4,624	CdI ₂	2,5	4,382
MgF ₂	9,8	4,762	TiCl ₂	6,2	4,347	BeCl ₂	3,7	4,086
CaCl ₂	6,9	4,730	CdCl ₂	4,0	4,489			

ные структурные типы включают соединения с заметно различной полярностью связи (например, для CsF $I_F - I_{Cs} = 13,5 \text{ эв}$, а для LiI $I_I - I_{Li} = 5,1 \text{ эв}$ в пределах структурного типа NaCl).

Более определенная зависимость появляется, если ограничиться одной группой соединений (например, типа MX , табл. П.25).

Еще интереснее проследить изменение КМ в пределах одного и того же структурного типа. Такое изменение происходит в некубических структурах с переменным отношением периодов элементарной ячейки и в так называемых структурах с параметрами. Так, в структуре типа NiAs кристаллизуется весьма большое число соединений с различным отношением осей c/a гексагональной ячейки. В табл. П.26 приведены соединения никеля в качестве примера. Можно видеть, что A_R заметно уменьшается с ростом ковалентности, причем наименьшими значениями A_R обладают соединения, близкие к интерметаллидам по характеру связи (NiSb). Совершенно аналогично положение и для других (почти 50) соединений с этим типом структуры.

Т а б л и ц а П.26

Изменение A_R с изменением характера химической связи для некоторых соединений никеля со структурой NiAs

Соединение	$I_X - I_M, \text{эв}$	c/a	$A_R (M^+X^-)$	Соединение	$I_X - I_M, \text{эв}$	c/a	$A_R (M^+X^-)$
NiS	2,7	1,555	1,721	NiAs	2,2	1,391	1,693
NiSe	2,1	1,463	1,708	NiSb	1,0	1,305	1,667
NiTe	1,4	1,350	1,681				

Некоторые сложные соединения с общей формулой $M_2L (Re, Os)O_6$ ($M = Ba, Sr$; $L = Mg, Sr, Ba, Zn, Fe, Co, Ni$) обладают структурой типа перовскита с тетрагональным искажением и переменным отношением c/a , с упорядоченным размещением атомов L и Re (или Os) в октаэдрических позициях. КМ этих соединений в зависимости от c/a были рассчитаны в работах [60, 61]. Мы сравниваем их в табл. П.27 с показателем ионности связи $L - O$ и еще раз убеждаемся в том, что с уменьшением ионности связи уменьшаются и значения A_R .

Структурный тип рутила TiO_2 характеризуется одним позиционным параметром: помимо отношения осей тетрагональной ячейки c/a переменной является координата x аниона. КМ как функция этих двух переменных изображена на рис. 14. В табл. П.28 приводится сопоставление полученных из этого рисунка значений $A_R (M^{2+}X_2^-)$ с критерием ионности (ΣI_M). Сравнение с точными значениями A_R для рутила TiO_2 , MgF_2 и ZnF_2 (см. табл. П.2) показывает, что точность оценки A_R в табл. П.28 составляет около 0,01. Изменение

Т а б л и ц а II.27

КМ для некоторых упорядоченных перовскитовых структур с тетрагональным искажением

Соединение	$I_O - I_L,$ эв	c/a	A_R	Соединение	$I_O - I_L,$ эв	c/a	A_R
Sr_2SrReO_6	7,9	0,967	53,62	Sr_2CoReO_6	5,7	1,013	52,78
Sr_2MgReO_6	6,0	1,008	52,87	Sr_2NiReO_6	5,9	1,009	52,85
Sr_2FeReO_6	5,7	1,004	52,94	Sr_2ZnReO_6	4,2	1,015	52,74

Т а б л и ц а II.28

КМ для ряда соединений типа рутила

Соединение	$\Sigma I_M,$ эв	c/a	x	A_R	Соединение	$\Sigma I_M,$ эв	c/a	x	A_R
SnO_2	93,3	0,672	0,307	4,80	FeF_2	23,7	0,705	0,300	4,67
TiO_2	94,2	0,644	0,306	4,77	CoF_2	25,3	0,677	0,306	4,77
GeO_2	103,2	0,651	0,307	4,76	NiF_2	26,5	0,644	0,302	4,75
MgF_2	22,7	0,660	0,303	4,78	ZnF_2	27,4	0,666	0,302	4,75
MnF_2	21,9	0,678	0,305	4,77					

A_R в рядах $SnO_2 - GeO_2$ и $MgF_2 - ZnF_2$ находится за пределами этой ошибки и указывает на некоторое ожидаемое уменьшение КМ с ростом ковалентности связи.

В заключение можно подчеркнуть, что установленная корреляция КМ с характером химической связи не является ни в коей мере неожиданной, так как хорошо известно, что геометрический тип кристаллической структуры есть функция характера связи, а КМ, как было выше показано, зависят только от геометрических особенностей атомного строения кристаллов. Следует указать также, что большинство структурных типов данных, использованных в этой главе и в этой работе вообще, взяты из справочника [62].

ВЫВОДЫ

1. Константы Маделунга, суммирующие электростатические взаимодействия по всему кристаллу и зависящие в конечном счете только от геометрии структуры, это величины, представляющие несомненную ценность для любой теории энергии сцепления кристаллических веществ. Они рассчитаны для значительного числа структурных типов неорганических кристаллов, но работа в этом направлении еще должна быть продолжена.

2. Особую роль для ряда специальных приложений могут сыграть в ближайшем будущем парциальные константы Маделунга или потенциалы в позициях отдельных ионов (а также междоузлиях). Необходимы значительные усилия для накопления большего количества этих данных.

3. Существует ряд возможностей приближенного вычисления констант Маделунга, используя различные корреляции между этими константами и координационными числами, между ними и характером химической связи и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Bridgman. J. Chem. Educ., 1969, 46, N9, 592.
2. Y. Sakamoto. J. Chem. Phys., 1958, 28, N 1, 164.
3. М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, 1954.
4. H. M. Evgjen. Phys. Rev., 1932, 39, 675.
5. P. P. Ewald. Ann. Physik, 1921, 64, 253.
6. J. M. Ziman. Principles of the theory of solids, Cambridge Univ. press. Cambridge, 1964.
7. M. P. Tosi. Solid. State Phys. N. Y., 16, 1, Acad. Pr., 1964.
8. T. C. Waddington. Adv. in Inorganic chemistry and radiochemistry, v. 1, Acad. Pr. N. Y., 1959, 157.
9. G. C. Johnson, D. H. Templeton. J. Chem. Phys., 1961, 34, 2004.
10. А. Г. Боголюбов, Л. И. Черемисин, В. С. Руденко. Физика тв. тела, 1966, 8, 1910.
11. W. van Gool, A. G. Piken. J. Mater. Sci., 1969, 4, 95.
12. R. Hoppe. Angew. Chemie, 1966, 5, N 1, 95.
13. Y. Sakamoto. J. Chem. Phys., 1958, 28, N 1, 164.
14. J. Goubeau. Z. physikal. Chem., 1936, 34, 432.
15. J. Sherman. Chem. Rev., 1932, 11, 107.
16. Ю. И. Шмидт. Литовск. физ. сб., 1966, 6, № 3, 383.
17. O'Keefe, M. Valige. J. Chem. Phys., 1969, 50, N 3, 1490.
18. J. C. A. Boueyens, G. Gafner. Acta Cryst., 1969, A25, № 3, 411.
19. J. L. Amoros. Estud. geol., 1966 (1967), 22, N 1—2, 135.
20. F. de Boer, J. H. van Santen, E. I. W. Verwey. J. Chem. Phys., 1948, 16, 1091.
21. F. de Boer, J. H. van Santen, E. I. W. Verwey. J. Chem. Phys., 1960, 18, 1032.
22. E. S. Caffey, T. J. Ahrens. Phys. Earth Planet. Interior, 1970, 3, 205.
23. E. A. Hylleraas. Z. Physik, 1927, 44, 871.
24. F. Hund. Z. Physik, 1925, 34, 883.
25. Z. G. Pinsker. Acta physicochim., URSS, 1943, 18, 311.
26. W. T. Holser. Z. Kristallogr., 1956, 107, N 1/2, 155.
27. P. Hartman. Acta Cryst., 1958, 11, 365.
28. O. F. Bollnow. Z. Physik, 1925, 33, 741.
29. W. H. Baur. Acta Cryst., 1961, 14, N 3, 209.
30. K. Sahl. Acta Cryst., 1965, 19, 1027.
31. V. Schmaeling. Z. Physik, 1928, 47, 723.
32. I. Zemann. Acta Cryst. 1958, 11, N 1, 55.
33. G. V. Raynor, P. Naor, C. Tyzack. Acta Metallurg., 1957, 5, N 9, 483.
34. Л. И. Казарновская. Ж. физ. хим., 1946, 20, 1403.
35. R. Wood. J. Chem. Phys., 1962, 37, N 3, 598.
36. A. Neckel, G. Vinek. Z. physik. Chem., 1964, 42, N 3—4, 129.
37. K. Hojendahl. Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-fys., 1938, 16, N 2, 133.
38. R. Wood. J. Chem. Phys., 1960, 32, N 9, 1690.
39. R. Hoppe. Z. anorg. allg. Chem., 1956, 283, 1/8, 196.
40. G. C. Benson, F. van Zeggeren. J. Chem. Phys., 1957, 26, N 5, 1083.
41. F. Michel-Calendini, G. Mesnard. C. r. Acad. sci., 1968, 267, N 15.
42. H. D. B. Jenkins, T. C. Waddington. Trans. Farad. Soc., 1969, 65, p. 5, N 557, 1231.
43. I. Zemann. Tschermaks. mineral. und petrogr. Mitt., 1968, 12, N 4, 439.
44. Ван Аркель. Химическая связь с электростатической точки зрения. Госхимиздат, 1934.
45. J. D. Levine, P. Mark. Phys. Rev., 1966, 144, N 2, 751.
46. R. W. Nosker, P. Mark. Surface Sci., 1970, 20, N 2.
47. R. R. Slater. Surface Sci., 1970, 23, N 2.
48. А. И. Губанов, Ю. Н. Царев. Физика тв. тела, 1969, 11, вып. 4, 1077.
49. D. H. Templeton. J. Chem. Phys., 1953, 21, 2097.
50. D. H. Templeton. J. Chem. Phys., 1955, 23, 1826.
51. А. Е. Ферсман. Геохимия. Т. 1. М., Химгеор., 1933.
52. M. Raymond. Carnegie Inst. Year Book, 1970, 1971, p. 225.
53. M. M. Slaughter. Geoch. Cosmoch. Acta, 1966, 30, 323.
54. R. Hoppe. Z. anorg. allg. Chem., 1969, 370, N 3—4, 144.
55. R. Hoppe. Z. anorg. allg. Chem., 1969, 364, N 5—6, 263.
56. Ж. Вьяссе. Кристаллохимия ферропшинелей. М., изд-во «Металлургия», 1968.
57. E. W. Gorter. Phil. Res. Repts., 1954, 9, 295.
58. F. De Boer. J. Chem. Phys., 1950, 18, 1032.
59. В. С. Урусов. Ж. структ. хим., 1968, 9, № 3, 556.
60. R. D. Rosenstein, R. Schor. J. Chem. Phys., 1963, 38, N 7, 1789.
61. M. N. Saltzman, R. Schor. J. Chem. Phys., 1965, 42, N 10, 3698.
62. R. W. G. Wyckoff. Crystal structures, v. 1—3. N. Y., 1963—1965.

ПРОБЛЕМА РАДИУСОВ АТОМОВ И ИОНОВ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ КАРТИНОЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Проблема радиусов ионов, одна из центральных в теоретической кристаллохимии, является дочерней по отношению к ионной модели строения неорганических кристаллов. Действительно, если считать кристаллы построенными из отдельных ионов, которые обладают заполненными электронными оболочками и поэтому сферически симметричны, то важно знать размеры (радиусы) этих строительных единиц. С открытием М. Лауэ в 1912 г. дифракции рентгеновских лучей и затем рентгеноструктурного анализа, почти совпавшим по времени с началом углубленной разработки ионной модели в работах Р. Коссея, М. Борна, появились пути экспериментального решения этой задачи. В свою очередь, знание радиусов атомов и ионов сыграло и продолжает играть очень большую роль в становлении и последующей разработке таких концепций ионной модели, как энергия решетки, теория плотнейших упаковок, правила Магнуса — Гольдшмидта, правила изоморфизма Гольдшмидта — Ферсмана и т. д. Уже одно это оправдывает рассмотрение вопроса о радиусах в данной работе.

Имеются, однако, еще более серьезные основания для этого анализа, так как старая и, казалось, решенная проблема радиусов атомов и ионов в последнее время несколько неожиданно вновь вызвала усиленный интерес и оживленную дискуссию среди исследователей различных направлений. Это связано как с успехами в теоретических (квантовомеханических) расчетах электронной структуры атомов, ионов, молекул и кристаллов, так и с экспериментальным изучением распределения электронной плотности в кристаллах. Мы будем стремиться дать здесь анализ проблемы именно в свете этих последних достижений, лишь кратко упоминая сведения исторического характера, поскольку имеется ряд прекрасных полных обзоров [1—5], по которым можно в деталях ознакомиться с развитием концепции.

1. АТОМНЫЕ РАДИУСЫ. ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ

Совершенно ясны основания для определения радиусов атомов в простых веществах, например, в металлах: это половина кратчайшего межатомного расстояния. Именно таким путем рассчитал Брэгг в 1920 г. [6] серию атомных радиусов. Он распространил этот метод и на другие соединения, оценив радиус атома серы как половину межатомного расстояния S — S в пирите FeS_2 ($R_{\text{S-S}} = 2,05 \text{ \AA}$). Затем можно было вычислить и радиусы других атомов (Zn из ZnS , O из ZnO и т. д.). Значения брэгговских атомных радиусов приведены в табл. III.1. Характерной их особенностью являются относительно малые размеры анионов (F, O, Cl, S) в сравнении с радиусами катионов. Подчеркнем также, что система радиусов Брэгга позволяла воспроизвести по правилу аддитивности межатомные расстояния в нескольких сотнях кристаллов с самым различным типом строения и характера химической связи со средним отклонением около $0,06 \text{ \AA}$ [7, 3].

Т а б л и ц а III.1

Эмпирические атомные радиусы Брэгга [6], полуэмпирические радиусы Слейтера [3] и орбитальные радиусы элементов [15], Å

№ п/п	Элемент	Атомные радиусы		Орби- тальные радиусы [15]	№ п/п	Элемент	Атомные радиусы		Орби- тальные радиусы [15]
		по Брэггу [6]	по Слейте- ру [3]				по Брэггу [6]	по Слейте- ру [3]	
1	H	—	0,25	0,529	49	In	—	1,55	1,382
3	Li	1,50	1,45	1,586	50	Sn	1,40	1,45	1,240
4	Be	1,15	1,05	1,040	51	Sb	1,40	1,45	1,166
5	B	—	0,85	0,776	52	Te	1,33	1,40	1,087
6	C	0,77	0,70	0,596	53	I	1,40	1,40	1,022
7	N	0,65	0,65	0,488	55	Cs	2,37	2,60	2,818
8	O	0,65	0,60	0,414	56	Ba	2,10	2,15	2,060
9	F	0,67	0,50	0,390	57	La	—	1,95	1,915
11	Na	1,77	1,80	1,713	58	Ce	—	1,85	1,978
12	Mg	1,42	1,50	1,279	59	Pr	—	1,85	1,942
13	Al	1,35	1,25	1,312	60	Nd	—	1,85	1,912
14	Si	1,17	1,10	1,068	61	Pm	—	1,85	1,882
15	P	—	1,00	0,919	62	Sm	—	1,85	1,857
16	S	1,02	1,00	0,810	63	Eu	—	1,85	1,826
17	Cl	1,05	1,00	0,725	64	Gd	—	1,80	1,713
19	K	2,07	2,20	2,162	65	Tb	—	1,75	1,775
20	Ca	1,70	1,80	1,690	66	Dy	—	1,75	1,750
21	Sc	—	1,60	1,570	67	Ho	—	1,75	1,727
22	Ti	1,40	1,40	1,477	68	Er	—	1,75	1,703
23	V	—	1,35	1,401	69	Tu	—	1,75	1,681
24	Cr	1,40	1,40	1,453	70	Yb	—	1,75	1,658
25	Mn	1,47	1,40	1,278	71	Lu	—	1,75	1,553
26	Fe	1,40	1,40	1,227	72	Hf	—	1,55	1,476
27	Co	1,37	1,35	1,181	73	Ta	—	1,45	1,413
28	Ni	1,35	1,35	1,139	74	W	—	1,35	1,360
29	Cu	1,37	1,35	1,191	75	Re	—	1,35	1,310
30	Zn	1,32	1,35	1,065	76	Os	—	1,30	1,266
31	Ga	—	1,30	1,254	77	Ir	—	1,35	1,227
32	Ge	—	1,25	1,090	78	Pt	—	1,35	1,221
33	As	1,26	1,15	0,991	79	Au	—	1,35	1,187
34	Se	1,17	1,15	0,909	80	Hg	—	1,50	1,126
35	Br	1,19	1,15	0,842	81	Tl	2,25	1,90	1,319
37	Rb	2,25	2,35	2,287	82	Pb	1,90	1,80	1,215
38	Sr	1,95	2,00	1,836	83	Bi	1,48	1,60	1,212
39	Y	—	1,80	1,693	84	Po	—	1,90	1,138
40	Zr	—	1,55	1,593	85	At	—	—	1,078
41	Nb	—	1,45	1,589	87	Fr	—	—	2,447
42	Mo	—	1,45	1,520	88	Ra	—	2,15	2,042
43	Tc	—	1,35	1,391	89	Ac	—	1,95	1,895
44	Ru	—	1,30	1,410	90	Th	—	1,80	1,788
45	Rh	—	1,35	1,364	91	Pa	—	1,80	1,804
46	Pd	—	1,40	0,567	92	U	—	1,75	1,775
47	Ag	1,77	1,60	1,286	93	Np	—	1,75	1,741
48	Cd	1,60	1,55	1,184	94	Pu	—	1,75	1,784
					95	Am	—	1,75	1,757

Близкими к системе Брэгга по способу получения и значениям были более поздние металлические радиусы [8—10], а также так называемые тетраэдрические радиусы для существенно ковалентных веществ со структурой типа алмаза — сфалерита [11, 12]. Впервые Хаггинс в 1926 г. [11] отметил, что следует ожидать корреляцию между атомными радиусами и расстояниями до максимума электронной плотности валентных электронов соответствующих атомов. Затем Слейтер [13] рассчитал приближенно максимумы электронной плотности для валентных электронов многих атомов с помощью своих значений эффективных зарядов ядра z_* и эффективных квантовых чисел n_* ($r_{\max} = n_*^2/z_*$) и показал, что они действительно коррелируют с атомными радиусами. Позже этот вывод был подтвержден и для других систем эффективных параметров электронных оболочек [14].

И, наконец, недавно Слейтер [3] предложил новую эмпирическую систему атомных радиусов на основе, с одной стороны, экспериментальных данных о межатомных расстояниях в различных веществах и, с другой стороны, полных таблиц так называемых орбитальных радиусов внешних электронных оболочек атомов, полученных Вебером и Кромером [15] из волновых функций в приближении самосогласованного поля Хартри — Фока — Слейтера с дираковской релятивистской поправкой. Орбитальные радиусы представляют собой расстояние от ядра до максимума электронной плотности соответствующей оболочки — r_{\max} (рис. 28). Атомные радиусы Слейтера весьма близки к радиусам Брэгга (среднее отклонение составляет лишь 0,03 Å) и имеют аналогичную точность при расчете межатомных расстояний. Атомные радиусы оказались в общем, как и следовало ожидать, близкими орбитальным r_{\max} (см. табл. III.1).

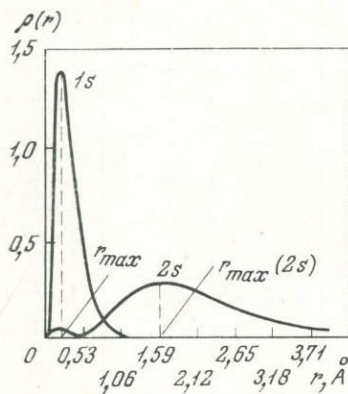
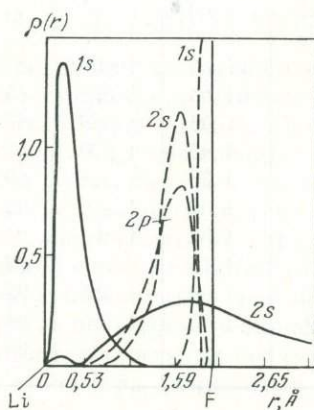
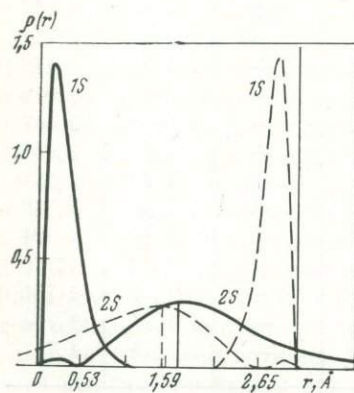


Рис. 28. Радиальное распределение электронной плотности 1s- и 2s-электронов в атоме лития

Рис. 29. Наложение радиальных электронных плотностей двух атомов лития на расстоянии друг от друга, равном межатомному расстоянию в кристалле металлического лития

Рис. 30. Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора, находящихся на расстоянии друг от друга, равном кратчайшему межатомному расстоянию в кристалле LiF



Слейтер подчеркнул в своей работе [3], что по физическому смыслу их вывода атомные радиусы следует использовать в тех случаях, когда атомы соединены друг с другом ковалентной или металлической связью. Такая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных плотностей валентных оболочек по известному принципу Слейтера — Полинга. Это достигается в том случае, когда соседние атомы перекрываются друг с другом максимумами электронной плотности валентных оболочек, т. е. когда атомы сближаются на такое расстояние, которое приблизительно равно удвоенному r_{\max} (рис. 29).

Однако Слейтер нашел на большом фактическом материале (более 1200 кристаллов), что система атомных радиусов пригодна для расчета межатомных расстояний в соединениях самого различного типа со средней точностью $\pm 0,12 \text{ \AA}$. Именно это он рассматривает как основное преимущество его системы радиусов. Возможность использования единой системы радиусов для всех без исключения соединений имеет глубокий физический смысл, как подчеркнул Слейтер. Он заключается в том, что образование химической связи между атомами во всех случаях, вне зависимости от характера связи, требует значительного перекрывания электронных плотностей валентных орбиталей.

На рис. 30 изображено наложение электронных плотностей атомов лития и фтора, отстоящих друг от друга на расстоянии длины связи в ионном кристалле LiF (2,01 \AA). Можно видеть, что валентные орбитали атомов (2s Li и 2p F) накладываются своими максимумами: сумма орбитальных радиусов 1,98 \AA (сумма атомных радиусов Слейтера 1,95 \AA) почти точно соответствует межатомному расстоянию¹.

Имея в виду эту универсальность орбитальных радиусов, В. И. Лебедев [5] предложил положить их в основу новой системы эффективных радиусов. Он обратил также внимание на то, что некоторые случаи значительного расхождения между орбитальными и эмпирическими атомными радиусами (например, для Mg, Zn, Sn) можно логично объяснить участием в связи возбужденных валентных уровней. Действительно, как показали расчеты, орбитальный радиус 3p-уровня Mg близок к 1,60 \AA (атомному радиусу). Принимая в качестве исходного это значение, а также орбитальные радиусы атомов кислорода и фтора, равные соответственно 0,45 и 0,39 \AA , В. И. Лебедев дал новую систему так называемых ионно-атомных радиусов [5]. В соответствии с основной идеей о зависимости значений радиусов преимущественно от способа возбуждения валентной оболочки, который, в свою очередь, зависит от валентности, типа связи, координационного числа и т. д., многим атомам в его системе приписаны несколько (до трех) значений радиусов, которые следуют, с большей или меньшей долей произвола, выбирать для конкретного применения. Так, для таллия рекомендуются три значения радиусов: 1,32, 1,70 и 2,20 \AA . Первый из них (орбитальный) относится к тем соединениям, где одновалентный Tl^+ использует в образовании связи свою внешнюю валентную 6p-орбиталь, второй относится к ковалентным связям трехвалентного Tl^{3+} и третий — к ионным связям одновалентного Tl^+ , внешним валентным уровнем которого, как предполагается, является 7s-уровень. Не говоря уже о крайней гипотетичности процесса возбуждения 6p \rightarrow 7s (требующего очень большой затраты энергии, так как он связан с изменением главного квантового числа), очевидны трудности при выборе одного из трех значений радиусов без привлечения значительного числа дополнительных сведений. Некоторый выигрыш в точности, таким образом, сопровождается в этой системе потерей универсальности и зависимостью от целого ряда негеометрических представлений.

¹ При 0° К межатомное расстояние в этом кристалле близко к 1,99 \AA .

2. ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Обратимся снова к рис. 30, который вначале использовался для доказательства пригодности орбитальных атомных радиусов для ионных кристаллов. Можно сразу заметить, что валентный $2s$ -электрон Li расположен на столь диффузной орбитали (в свободном атоме), что при наложении электронных плотностей Li и F на расстоянии связи он оказывается целиком в области валентной оболочки последнего. Другими словами, этот электрон в молекуле (или кристалле) подвергается гораздо большему воздействию (возмущению) со стороны атома F, чем собственного остова Li^+ . Это возмущение перестраивает $2s$ -орбиталь Li таким образом, что она становится больше похожей на $2p$ -орбиталь F, чем на исходную. Можно сказать тогда, что она центрируется в кристалле (или молекуле) скорее на ядре атома F, чем атома Li, т. е. принадлежит в большей степени первому, чем второму. Это означает не что иное, как образование ионов F^- и Li^+ . Кроме того, рис. 30 указывает на существование некоторого минимума электронной плотности по линии связи, который можно рассматривать как место соприкосновения двух ионов. Видно также, что ион Li^+ с этой точки зрения заметно меньше, чем ион F^- .

В работе [16] была теоретически (методом самосогласованного поля) построена электронная плотность молекулы LiF (рис. 31) и изучены вклады сил различного происхождения в связь Li — F. Авторы констатировали, что плотность перекрывания зарядов настолько смещена к атому F, что строение этой молекулы может быть с хорошей точностью представлено классической моделью поляризуемых друг друга ионов Li^+ и F^- . Из рис. 31 видно, что радиус Li в этой молекуле составляет приблизительно $\frac{1}{3}$ межядерного расстояния, а радиус F — $\frac{2}{3}$ этой величины, т. е. ион F^- почти вдвое больше Li^+ , что очень отличается от соотношений орбитальных или ковалентных радиусов, по которым он гораздо меньше лития (в 4 и 2 раза соответственно).

Итак, распределение электронной плотности в существенно ионных веществах несомненно иное, чем в ковалентных и металлических кристаллах, и характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по линии связи. Логично считать этот минимум областью контакта между отдельными ионами и пытаться определить их радиусы как расстояния от ядра до указанного минимума. Однако из данных рентгеноструктурного анализа в громадном большинстве случаев до сих пор известны лишь межатомные расстояния, которые следует затем каким-то способом разделить на вклады отдельных ионов. Однако непосредственно из этих экспериментальных данных можно получить лишь сведения о различии размеров отдельных атомов (или ионов) и о степени их постоянства в пределах некоторой группы соединений.

Так, уже давно было составлено и выражено очень ясно [17] представление о том, что размерам атомов в кристаллах можно приписать постоянные эффективные радиусы лишь в первом приближении. Этот вывод следует, скажем, из сопоставления разностей межатомных расстояний в парах щелочных галогенидов с общим анионом (разность радиусов катионов) или общим катионом (разность радиусов анионов). Получается, например, что различие размеров Li и Na составляет 0,23—0,30 Å, а F и Cl — 0,45—0,56 Å. Подобным образом в оксидах и халькогенидах щелочноземельных металлов разность радиусов Ca и Mg колеблется в пределах 0,23—0,30 Å, а O и S — в пределах 0,37—0,50 Å [18]. Для таких катионов, как Ag и Hg, в их галогидных соединениях радиусы изменяются от 0,72 до 1,13 Å и от 0,44 до 1,10 Å соответственно (если принять неизменными радиусы анионов) [19]. Отсюда следует, во-первых, что едва ли есть смысл определять значение радиуса (в любой системе) с точностью ¹ много более чем 0,05—0,10 Å или требовать от системы

¹ Именно такую точность приписал своим радиусам Слейтер [3].

радиусов предсказания межатомных расстояний в среднем со значительно лучшей точностью. Во-вторых, можно сделать вывод, что в любой системе их разности для отдельных пар атомов (ионов) должны быть того порядка, который дается указанным выше сопоставлением межатомных расстояний, т.е. абсолютные различия радиусов инвариантны относительно системы.

Таким образом, оставаясь только в пределах суммы экспериментальных данных по межатомным расстояниям, невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов — ионные радиусы, для которого нужно знать по крайней мере радиус одного иона или отношение радиусов ионов хотя бы в одном кристалле. Поэтому уже в 20-х годах был предложен ряд критериев такого деления, которые используют некоторые предположения теоретического или полуэмпирического характера:

1) критерий Ланде [20], предположившего, что в кристаллах щелочных галогенидов с маленькими катионами (Li) и крупными анионами (I) существует непосредственный контакт между анионами и, следовательно, радиус аниона равен половине кратчайшего расстояния между ними;

2) критерий Полинга [21], который может быть кратко определен как предположение, что радиусы изоэлектронных ионов (например, $\text{Na}^+ - \text{F}^-$, $\text{K}^+ - \text{Cl}^-$ и т. д.) обратно пропорциональны эффективным зарядам ядра, действующим на внешние электронные оболочки;

3) критерий Вазашерны — Гольдшмидта [22], по которому радиусы некоторых отрицательных ионов в водном растворе могут быть вычислены из их молярных рефракций; они служат затем для получения полной эмпирической системы ионных радиусов из экспериментальных межатомных расстояний;

4) теоретический расчет радиусов щелочных металлов и галогенов в щелочных галогенидах с помощью ионной модели энергии решетки Борна или Борна — Майера при учете отталкивания во второй координационной сфере (второй критерий Полинга) [23].

Наиболее плодотворным оказался подход, основанный на критерии Вазашерны — Гольдшмидта. Непосредственно на его фундаменте или близких основаниях были созданы системы ионных радиусов Гольдшмидта [8—10], Захариасена [24], Белова и Бокия [25], Аренса [26], Кордеса [27] и других (для подробных ссылок см. [2]). Значения радиусов ионов в различных системах обычно согласуются друг с другом в пределах 0,1 Å, что позволило Базанову предложить сводную систему кристаллических ионных радиусов [2]. Эта система соответствует к.ч. = 6. Используя поправочные коэффициенты для других к.ч., которые наиболее полно были даны Захариасеном, можно с весьма удовлетворительной точностью рассчитать значение межатомного расстояния в конкретной структуре.

Несмотря на столь значительную работу по вычислению ионных радиусов, проделанную классиками кристаллохимии, уточнение системы радиусов продолжается и до сих пор. Так, А. Г. Коняева [28, 29] предложила способ расчета радиусов ионов из межатомных расстояний в простых соединениях,

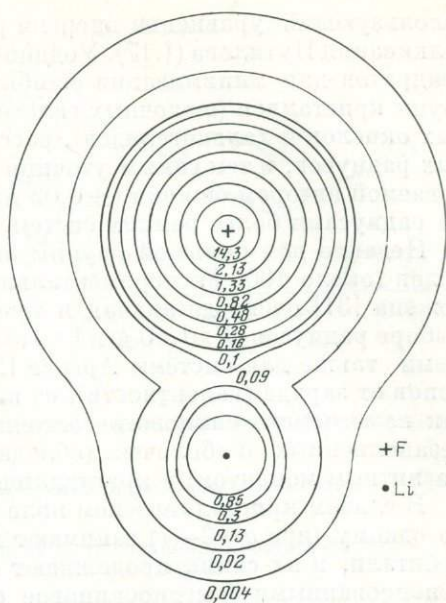


Рис. 31. Карта электронной плотности молекулы LiF

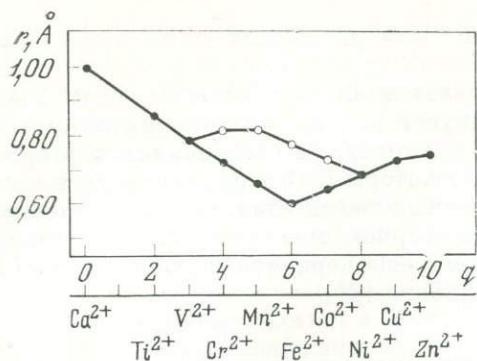
использующий уравнение энергии решетки с эмпирическим потенциалом отталкивания Путилова (1.17). Уоддингтон [30] использовал метод наименьших квадратов для минимизации ошибки в межатомных расстояниях некоторых групп кристаллов (щелочных галогенидов, халькогенидов и щелочноземельных окислов и халькогенидов), рассчитанных по правилу аддитивности ионных радиусов, и тем самым уточнил последние. Его радиусы в пределах указываемой автором ошибки ($\pm 0,02 \text{ \AA}$) практически совпадают с эмпирическими радиусами более ранних систем.

Недавно для большой группы окислов, кислородных соединений и фторидов (около 1000 экспериментальных межатомных расстояний) была предложена [31] очень детальная и точная система радиусов. Она основана на выборе радиусов O^{2-} — $1,40 \text{ \AA}$ и F^- — $1,33 \text{ \AA}$ (для к.ч. б), которые являются исходными также для системы Аренса [26]. Она включает зависимость радиусов ионов от заряда (валентности), от к.ч., а для переходных элементов еще и от так называемого спинового состояния. Последнее характеризует поведение незаполненных d -оболочек (обладающих нескомпенсированным спиновым магнитным моментом) в кристаллическом поле (см. раздел 4, глава I).

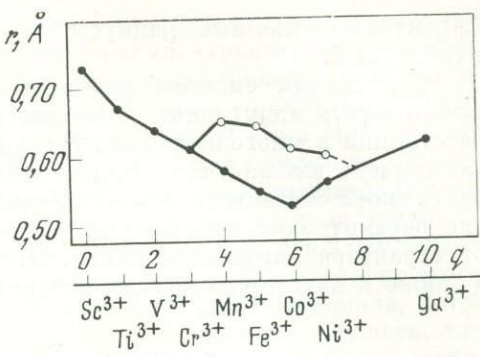
В слабом кристаллическом поле (расщепление Δ небольшое) d^n -электроны по одному (при $q=2-7$) занимают как нижние, так и верхние (по энергии) орбитали, и их спины продолжают оставаться параллельными, т. е. нескомпенсированными (высокоспиновое состояние); в сильном кристаллическом поле d -электроны стремятся полностью погрузиться на более низкие уровни, занимают их парами с антипараллельными спинами, что ведет к значительному уменьшению полного магнитного момента (низкоспиновое состояние). Схематически эта ситуация для иона с шестью d -электронами (например, Fe^{2+}) в октаэдрической координации изображена на рис. 1, в. В слабом поле в этом ионе остается четыре неспаренных электрона (предсказываемый спиновый магнитный момент составляет $4,9$ магнетона Бора), в сильном поле все электроны спарены на трех более низких орбиталях (магнитный момент 0).

На опыте низкоспиновое состояние переходного иона в кристалле характеризуется диамагнетизмом последнего (или слабым парамагнетизмом), высокоспиновое состояние — сильным парамагнетизмом (ферромагнетизмом). Довольно очевидно также из схемы (см. рис. 1, в), что в высокоспиновом состоянии следует ожидать более рыхлого строения внешней электронной оболочки, т. е. большего радиуса иона. Действительно, наблюдаемые факты отвечают этим выводам теории кристаллического поля. Приведем в качестве примера сульфиды двухвалентного Fe: пирротин $Fe_{1-x}S$ и пирит FeS_2 . В первом состоянии Fe—S равно $2,45 \text{ \AA}$, во втором— $2,26 \text{ \AA}$, при одинаковом координационном числе 6. Это указывает на то, что в пирротине со слабым кристаллическим полем (пирротин парамагнитен) радиус Fe почти на $0,19 \text{ \AA}$ больше, чем в пирите, обладающем сильным кристаллическим полем (пирит диамагнитен).

На рис. 32 и 33 показаны эмпирические ионные радиусы двух- и трехвалентных переходных $3d$ -элементов (для октаэдрической координации) в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях [31]. Заметим попутно, что теория кристаллического поля весьма логично объясняет наличие минимума на кривых зависимости радиусов от числа d -электронов в низкоспиновых состояниях, тогда как из простых соображений следовало бы ожидать их непрерывного уменьшения с ростом атомного номера Z (что и принималось в большинстве предыдущих систем). Действительно, как видно из рис. 32 и 33, эти минимумы приходятся на Fe^{2+} и Co^{3+} соответственно, т. е. ионы с шестью d -электронами, которые в низкоспиновом состоянии все размещаются на нижних орбиталях (см. рис. 1, в), тогда как в следующих за ними ионах часть электронов вынуждена «подниматься» на оставшиеся свободными верхние уровни, увеличивая тем самым эффективный радиус иона.



32

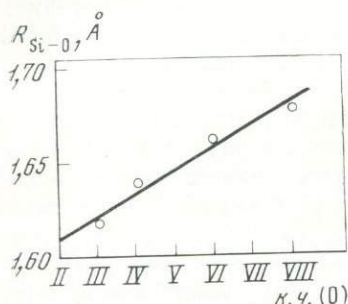


33

Рис. 32. Эффективные ионные радиусы двухвалентных переходных элементов IV периода; q — число d-электронов

Рис. 33. Эффективные ионные радиусы трехвалентных переходных элементов IV периода; q — число d-электронов

Рис. 34. Зависимость межатомного расстояния Si — O от координационного числа кислорода



34

Т а б л и ц а III.2

Радиусы O²⁻ и F⁻ для различных к.ч., Å

к.ч.	r (O ²⁻)	r (F ⁻)
2	1,35	1,285
3	1,36	1,29
4	1,38	1,31
6	1,40	1,33
8	1,42	—

Отметим также, что теория кристаллического поля [32] и более совершенная теория поля лигандов [33] значительно естественнее оправдывают необходимость в двух рядах значений радиусов (безразлично — ионных или атомных) для переходных элементов, чем развиваемые В. И. Лебедевым [5] представления об участии в связях отличающихся по магнитным свойствам соединений некоторого элемента его различных возбужденных уровней: так, предполагается, что в пирротине Fe_{1-x}S радиус Fe определяется 4s-уровнем (с переходом одного из 4s-электронов в 3d-подоболочку), а в пирите FeS₂ — возбужденным 4p-уровнем. Достаточно сказать, что эти предположения ведут к противоположному, по сравнению с фактами, соотношению магнитных свойств: переход 4s-электрона в 3d-оболочку Fe в пирротине должен уменьшить его магнитный момент, а неучастие их в связи в пирите оставить его таким же, как и в свободном атоме или ионе, т. е. пирит должен был бы быть более парамагнитным (или ферромагнитным), чем пирротин. А этот вывод противоречит опыту.

Шэннон и Приут [31] впервые также дали весьма подробную картину зависимости радиусов от к.ч. Они подчеркнули, что хотя эта зависимость наиболее ярко выражена для катионов, ее нельзя полностью игнорировать и для анионов. Рис. 34 показывает зависимость расстояния Si — O от к.ч. (O) при неизменном к.ч. (Si) = 4 (т. е. предположительно постоянном его радиусе). Из него видно, что радиус кислорода почти линейно зависит от к.ч., причем при увеличении к.ч. на 1 он увеличивается] приблизительно на 0,02 Å.

Эффективные ионные радиусы O^{2-} и F^- для различных к. ч. приведены в табл. III.2.

Детализация системы радиусов, проведенная в работе [31], позволяет использовать аддитивное сложение радиусов для вычисления межатомных расстояний в многочисленных окислах, кислородных соединениях и фторидах с очень высокой точностью $\pm 0,01$ Å. Авторы [31] ограничили применимость своей системы группой наиболее ионных соединений, так как оставили вне рассмотрения зависимость радиусов (вернее, межатомных расстояний) от характера химической связи. Позже мы еще вернемся к этому вопросу, а также к некоторым другим аспектам работы [31].

3. СЖАТИЕ И РАСШИРЕНИЕ ИОНОВ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ КРИСТАЛЛА

В предыдущем разделе мы рассмотрели влияние кристаллического поля на размер ионов переходных элементов, причиной которого является снятие вырождения энергий d -орбиталей под действием лигандов. Качественно характер этого эффекта хорошо объясняется чисто электростатическим аспектом теории кристаллического поля, хотя количественно сила кристаллического поля может быть адекватно описана только в рамках метода молекулярных орбиталей (теории поля лигандов) [33]. Не задаваясь целью углубляться дальше в эту теорию, продолжим здесь рассмотрение влияния электростатического поля кристалла на размеры (а затем, гл. V, и энергию) электронных орбиталей любых, а не только переходных атомов (или ионов).

Дело в том, что теоретические критерии, которые дали возможность вывести из межатомных расстояний классические системы радиусов ионов, исходили из предположения о тождестве радиусов свободных и связанных (в кристалле) ионов. Однако впервые еще в 1924 г. К. Фаянс [34] предсказал возможность увеличения размеров электронной оболочки положительного иона и уменьшения — отрицательного в кристалле по сравнению с их размерами в свободном состоянии. Значительно позже этот эффект был обнаружен квантовомеханическими расчетами электронной плотности ионных кристаллов в работах М. И. Петрашень и др. [35, 36]. Но особенно четко его природа была выявлена квантовомеханическими расчетами изменения электронной структуры иона в модельном кристаллическом потенциале [37, 38]. Особенно подробные расчеты для ионов от Li^+ до Ti^{4+} проведены в последней работе. Авторы [37, 38] моделировали электростатический потенциал, действующий на данный ион в кристалле, погружением его в центр полый сферы, которая несет электрический заряд той же величины, но противоположного знака. Эта очень простая модель удовлетворяет следующим условиям: она сохраняет симметрию свободного иона и электронейтральность кристалла. Заряженная сфера создает вокруг иона потенциал вида:

$$V = z/r_0, \quad \text{при } r \leq r_0;$$

$$V = z/r, \quad \text{при } r \geq r_0,$$

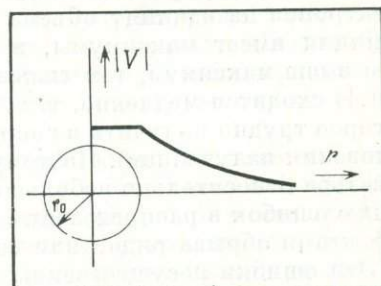
где z — заряд, а r_0 — радиус сферы, т. е. внутри сферы потенциал постоянен, а вне ее он падает с увеличением расстояния r до 0 как потенциал точечного заряда. Это поведение потенциала сферы показано на рис. 35.

Расчет волновых функций ионов внутри сферы проводился в рамках метода самосогласованного поля Хартри — Фока. Анализ электронных плотностей с очевидностью показывает, что катионы в модельном потенциале расширяются, а анионы сжимаются. Это иллюстрируется рис. 36, на котором радиальные электронные плотности $\rho(r)$ Ca^{2+} на расстоянии от ядра $r = 1,01$ Å и Cl^- на расстоянии $r = 1,80$ Å (что соответствует радиусам свободных ионов) показаны как функции радиуса заряженной сферы (т. е. вели-

чины модельного потенциала). Можно видеть, что электронная плотность Ca^{2+} увеличивается с уменьшением r_0 (увеличением электростатического кристаллического потенциала), т. е. катион растет в размере, а электронная плотность Cl^- уменьшается в этом направлении, т. е. анион сжимается. На это же явление указывает разность электронных плотностей иона Mg^{2+} в кристалле MgO и в свободном состоянии — рис. 37 (для иона в кристалле используются как экспериментальные, так и модельные расчетные данные). Можно видеть, что разность $\Delta\rho$ отрицательна при малых r и положительна при больших r , что свидетельствует о перетекании электронной плотности во внешнюю область, т. е. о росте размера иона. Легко понять физическую природу этого эффекта: катион находится в эффективном отрицательном потенциале, который выталкивает электроны из модельной сферы во внешнюю область, где потенциал уменьшается (см. рис. 35) и поэтому катион увеличивается в размере. Наоборот, положительно заряженная сфера в случае аниона втягивает в себя его электроны, уменьшая размер отрицательного иона.

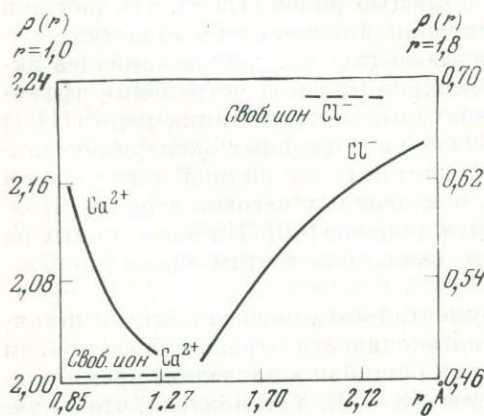
В последнее время обычно ссылаются также на работу Фуми и Този [39], в которой был подвергнут пересмотру четвертый из указанных в предыдущем разделе критериев деления межатомных расстояний — теоретический критерий Полинга — на основе более точной формы потенциала отталкивания в уравнении энергии решетки. Был получен набор теоретических значений базисных радиусов ионов в щелочных галогенидах, приведенный в табл. III.3. Можно видеть, что радиусы катионов в этом ряду приблизительно на 0,2 Å больше, а анионов — на ту же величину меньше, чем соответствующие классические ионные радиусы. Авторы [39] утверждают, что эти изменения отражают влияние электростатического поля кристалла на сжатие и расширение ионов. Подобный вывод более определенно следует из квантовомеханических расчетов электронной структуры и энергии ионных кристаллов, проведенных во втором приближении теории возмущений, т. е. с учетом деформации вол-

Рис. 35. Потенциал полой заряженной сферы радиуса r_0 как функция расстояния r от центра сферы



35

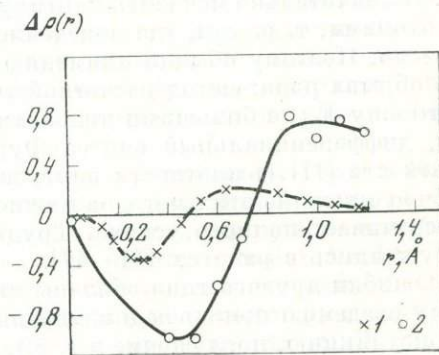
Рис. 36. Радиальная электронная плотность $\rho(r)$ ионов Ca^{2+} и Cl^- при $r = 1,007$ и $r = 1,802$ Å соответственно как функция радиуса заряженной сферы r_0



36

Рис. 37. Разность электронных плотностей Mg^{2+}

1 — $\Delta\rho(r) = \rho(r)_{\text{крист}} - \rho(r)_{\text{своб. ион}}$;
2 — $\Delta\rho(r) = \rho(r)_{\text{эксп}} - \rho(r)_{\text{своб. ион}}$



37

новых функций ионов в поле кристалла (см. раздел 10 главы I). Тем не менее остается весьма желательным получить экспериментальные доказательства существования этого эффекта.

Последние разделы этой главы представляют собой в основном обзор недавних достижений в попытках экспериментально установить картину распределения электронной плотности в кристаллах, а также определить абсолютные размеры атомов и ионов.

4. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ (ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ)

Единственным прямым экспериментальным методом, позволяющим получить картину распределения электронной плотности, является рентгеноструктурный метод, основанный на дифракции рентгеновских лучей при прохождении через кристалл. Несмотря на то, что этот метод приспособлен в собственно структурном анализе для локализации положений максимумов электронной плотности, т. е. положений атомов, он может быть использован также при известных предосторожностях и для изучения характера распределения электронной плотности в областях между атомами.

Построение карт (в общем случае — трехмерных) электронной плотности основано на суммировании рядов Фурье:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}, \quad (III.1)$$

где V — объем элементарной ячейки, F_{hkl} — экспериментальная структурная амплитуда отражения с индексами hkl ; $\rho(x, y, z)$ представляет собой число электронов на единицу объема (в электронах на \AA^3). В тех точках, где эта функция имеет максимумы, в элементарной ячейке локализируются атомы. Чем выше максимум, тем тяжелее атом (больше число его электронов). Ряд (III.1) сходится медленно, т. е. требуется очень большое число членов F_{hkl} , которое трудно получить в современном эксперименте (даже с жестким рентгеновским излучением). Поэтому в синтезе Фурье (III.1) приходится ограничиваться относительно небольшим числом членов ряда, что приводит к появлению ошибок в распределении электронной плотности, которые называются эффектами обрыва ряда, или волнами обрыва.

Эти ошибки незначительны при локализации положений атомов, т. е. в собственно структурном анализе. Однако их очень важно избежать при изучении особенностей химической связи с помощью рядов (III.1), так как они могут значительно исказить картину электронной плотности в областях между атомами, т. е. там, где поведение связывающих электронов наиболее интересно. Поэтому обычно применяют несколько приемов устранения эффектов обрыва ряда: метод расчетной температуры, экстраполяция ряда (III.1) в сторону F_{hkl} с большими индексами hkl (не определенных экспериментально), дифференциальный синтез Фурье [вычитание из полной электронной плотности (III.1) плотности внутренних невалентных остовов атомов]. Подробное описание этих методов можно найти в обзоре [40]. Ни один из них не обеспечивает полного успеха. Трудности, связанные с этим типом ошибок, обсуждались в работах [41—47].

Ошибки другого типа обязаны инструментальным погрешностям и неточному введению поправок в измеренные интенсивности отражений (поправки на экстинкцию, поглощение и т. д.). Этот тип ошибок в последнее время подвергается особенно интенсивному изучению [48—50]. Установлено, что в лучших измерениях интенсивности отражений I могут быть получены с точно-

стью около $\pm 2\%$, т. е. структурные амплитуды F_{hkl} с точностью около $\pm 1\%$ ($F \sim \sqrt{I}$) [50]. Такая точность считается достаточной для получения определенных выводов при изучении химической связи [51]. Важно также отметить особую роль точного измерения F_{hkl} с малыми индексами hkl (рефлексы с малыми углами отражения), так как именно они чувствительны к перераспределению внешних валентных электронов при образовании химической связи. Этот хорошо известный факт был математически исследован Крукшенком [52], который сформулировал ряд требований к эксперименту, имеющему целью рентгенографическое описание особенностей химической связи в кристалле.

Несмотря на то, что указанные выше требования ставят перед экспериментом и теорией очень серьезные препятствия, которые практически никогда не удается полностью преодолеть, к настоящему времени накоплен большой опыт в экспериментальном изучении распределения электронной плотности в кристаллах. Широко известны результаты работ Гримма, Брилля и др. [53—66, 40], Агеева с сотрудниками [67—74], Витте и Вольфеля [75—81], Сироты с сотрудниками [82—102]. Менее известны, но в последнее время весьма интенсивны работы финской [103—119] и японской [120—124] школ исследователей. Результаты этих работ имеют многие общие черты, хотя их авторы пользуются различными методами и уровнем точности одних работ значительно отличается от уровня точности других. Это позволяет считать, что те особенности распределения электронной плотности, которые постоянно воспроизводятся в различных экспериментах, являются достаточно объективными. Систематизируем далее основные результаты этих исследований.

5. ТИП ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ХАРАКТЕРНЫЕ КАРТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Основное, на что было обращено внимание при рассмотрении результатов рентгенографических работ этого направления,—это отличие в характерах распределения электронной плотности в существенно ионных кристаллах, с одной стороны, и в ковалентных и существенно ковалентных (а также металлах), с другой стороны.

Среди ионных кристаллов объектом наиболее внимательного изучения был, начиная с 1927 г., хлористый натрий [125, 126, 53, 75, 76, 107, 49]. Распределение электронной плотности в NaCl показано на рис. 38 из работы Витте и Вольфеля [78]. Этими авторами было установлено уменьшение электронной плотности до $0 e/\text{Å}^3$ в области между Na и Cl. Этот факт был частично подтвержден позже в работе Шокнехта [127], рис. 39 из которой показывает сечение электронной плотности вдоль направления Na — Cl. Можно видеть, что небольшая электронная плотность между Na и Cl все же сохраняется, хотя она и меньше, чем при наложении свободных ионов (пунктирные кривые — квантовомеханический расчет в приближении самосогласованного поля Хартри — Фока). Заметно также небольшое расширение электронной оболочки катиона и сжатие оболочки аниона в кристалле по сравнению со свободными ионами.

В LiF (рис. 38, б), как было экспериментально установлено Витте и Вольфелем [78], минимальная электронная плотность вдоль направления Li — F составляет около $0,20 e/\text{Å}^3$. Следует, однако, отметить, что ошибка в определении величины электронной плотности в этих работах около $0,1 e/\text{Å}^3$.

Иная картина распределения электронной плотности наблюдалась экспериментально Сиротой с сотрудниками в существенно ковалентных полупроводниковых кристаллах со структурой типа сфалерита ZnS [82—102]. Рис. 40 изображает распределение электронной плотности в кристалле антимонида индия InSb. В нижней части рисунка можно видеть, что между In и Sb име-

ются участки повышенной электронной плотности, так называемые мостики, в которых электронная плотность составляет $0,3-0,4 e/\text{\AA}^3$. Такая же повышенная плотность в мостиках была установлена в GaSb и несколько большая — в InAs ($0,45 e/\text{\AA}^3$) и в GaAs ($0,5 e/\text{\AA}^3$). Это увеличение электронной плотности в направлении [111] (направление связи) в кристаллах со структурой типа ZnS обязано тетраэдрическим связям в этих кристаллах, в соответствии с валентным состоянием атомов — гибридизацией типа sp^3 .

Этот же тип гибридизации, как известно, характерен для ковалентных соединений элементов IV группы — алмаза, кремния и германия. Распределение электронной плотности в этих кристаллах изучалось длительное время на основе рентгеновских данных и особенно детально в последних работах Доусона [128—130]. Этот исследователь использовал так называемые антисимметричные атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей для валентных гибридных состояний, чтобы рассчитать теоретически интенсивности отражений. Он нашел, что во всех рассматриваемых случаях в этом приближении появляется рефлекс (222), запрещенный для пространственной группы структурного типа алмаза $Fd\bar{3}m$. Рефлекс (222) действительно постоянно обнаруживался в экспериментальных определениях, указывая на несферическое распределение электронной плотности вокруг атомов — тетраэдрические направленные связи. Карты электронной плотности ясно указывают на образование мостиков — повышенную электронную плотность вдоль направлений связи (рис. 41). В средней точке по этому направлению между атомами электронная плотность, по оценке Доусона [128], достигает $0,64 e/\text{\AA}^3$. Для кристалла кремния эта величина составляет $0,25 e/\text{\AA}^3$ [129], а германия — $0,18 e/\text{\AA}^3$ [130].

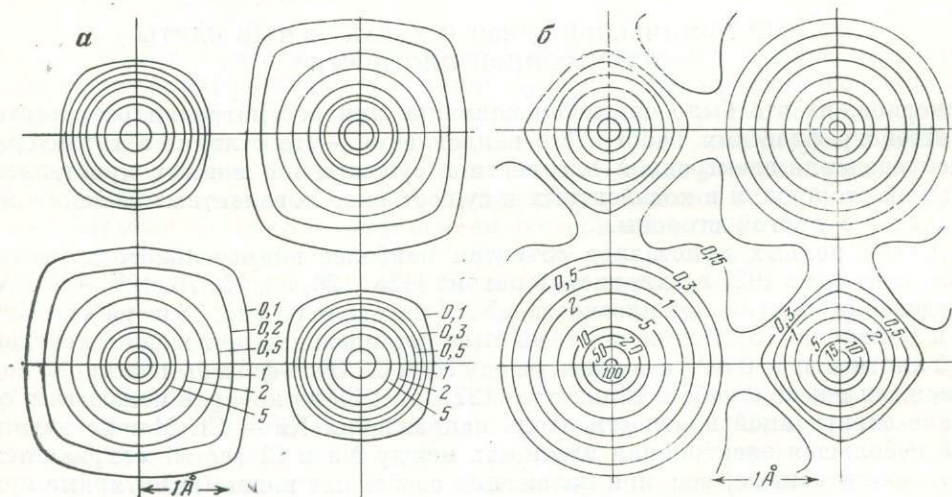


Рис. 38. Электронная плотность ($e/\text{\AA}^3$) в плоскости (110) NaCl (а) и LiF (б)

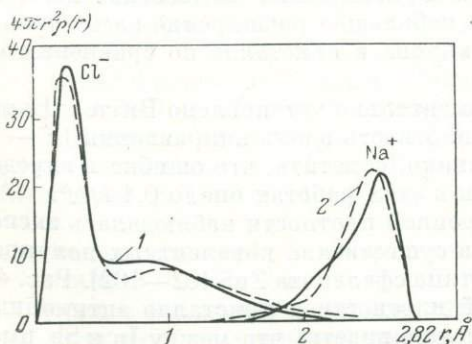


Рис. 39. Полная радиальная электронная плотность ионов Cl^- и Na^+ в кристалле NaCl (1) и в свободном состоянии (2)

Рис. 40. Карта распределения электронной плотности в плоскости (110) элементарной ячейки InSb

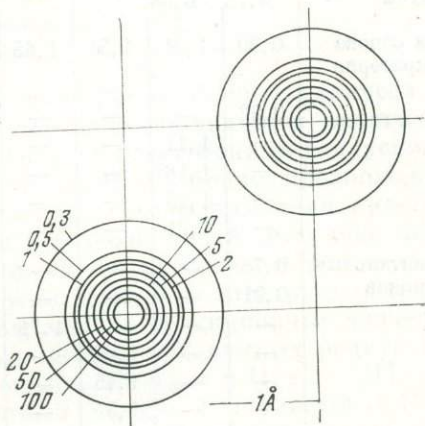
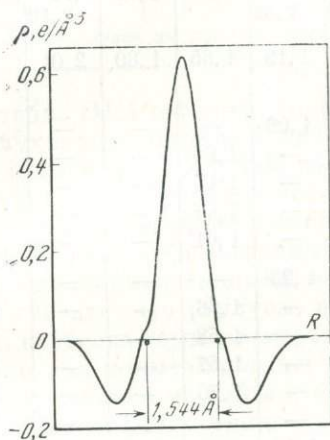
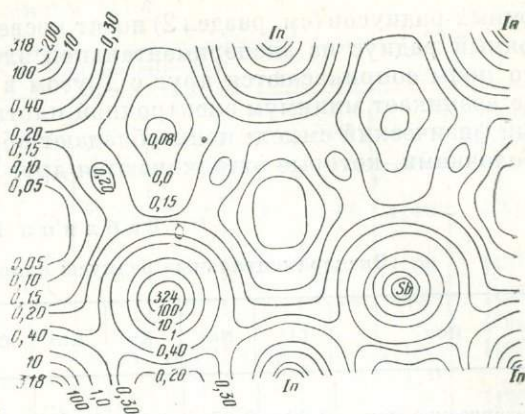


Рис. 41. Плотность валентных электронов вдоль направления связи С — С в кристалле алмаза

Рис. 42. Электронная плотность ($e/\text{Å}^3$) металлического алюминия в плоскости (110)

От рассмотренных выше картин распределения электронной плотности замство отличаются карты электронной плотности металлов. Рис. 42 показывает, что в Al сферически симметричные остовы атомов разделены широкими областями с электронной плотностью, мало изменяющейся около значения $0,20 e/\text{Å}^3$ [78].

Промежуточный между металлическим и ковалентным характер распределения электронной плотности обнаружен в Mg_2Si [131]. В этом соединении со структурой антифлюорита (к. ч. кремния 8, а магния — 4) был обнаружен небольшой электронный мостик ($0,2 e/\text{Å}^3$) между атомами Mg и Si, а также сферически симметричное распределение электронов в окрестности магния и деформация электронной оболочки кремния в направлении ближайших соседей — атомов кремния.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ ИОНОВ

Карты электронной плотности, построенные описанным выше образом, могут быть использованы для получения экспериментальных значений ионных радиусов. Сравнение этих данных опыта с различными системами радиусов представляет значительный интерес, так как все критерии определения

ионных радиусов (см. раздел 2) носят косвенный характер. Чтобы определить ионный радиус из экспериментальной электронной плотности, принимают, что ионы соприкасаются друг с другом в той точке по направлению связи, где возникает минимум электронной плотности. Этот принцип имеет очевидный физический смысл: ионы обладают обычно заполненными электронными оболочками, которые отталкиваются друг от друга на близких расстояниях.

Т а б л и ц а III.3
Экспериментальные радиусы ионов в щелочных галогенидах

Ион	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	F-	Cl-	Br-	I-	Литературный источник
Классические ионные радиусы	0,60—0,78	0,95—0,98	1,33	1,48	1,65—1,69	1,33—1,36	1,81	1,95	2,16—2,19	[8, 21, 24]
Расчет на основе второго критерия Полинга	0,90	1,21	1,51	1,65	1,80	1,19	1,65	1,80	2,01	[39]
	0,92	—	—	—	—	1,09	—	—	—	[75]
	—	1,17	—	—	—	—	1,65	—	—	[75]
	—	1,18	—	—	—	—	1,64	—	—	[127]
	—	1,15	—	—	—	—	1,67	—	—	[109]
Экспериментальные радиусы ионов	—	1,21	—	—	—	—	1,61	—	—	[119]
	0,78	—	—	—	—	1,23	—	—	—	[112]
	0,91	—	—	—	—	—	1,66	—	—	[116]
	—	—	—	1,71	—	—	1,58	—	—	[115]
	—	—	1,57	—	—	—	1,57	—	—	[132]
	—	—	1,45	—	—	—	1,70	—	—	[118]
	—	—	1,57	—	—	—	—	1,73	—	[113]
0,94	1,17	1,49	1,63	1,86	1,16	1,64	1,80	2,05	[133, 134]	
Ревизия метода Ланде	0,86	1,12	1,44	1,58	1,84	1,19	1,70	1,87	2,12	[135]

В табл. III.3 приведена сводка экспериментальных определений радиусов одновалентных ионов щелочных галогенидов из работ в основном последних десяти лет. Ошибки этих значений находятся в интервале $\pm 0,05$ — $0,10$ Å. В пределах этих ошибок данные табл. III.3 согласуются друг с другом. Они указывают на то, что экспериментальные значения радиусов катионов приблизительно на $0,2$ Å больше (расширение катионов), а анионов — на эту величину меньше (сжатие анионов), чем классические ионные радиусы. Сводная система экспериментальных радиусов ионов щелочных металлов и галогенов, которая передает межатомные расстояния в соответствующих кристаллах с ошибкой менее 1%, была дана Гурари и Адрианом [133] и позже Моррисом [134] (предпоследняя строка табл. III. 3). Существенно отметить, что эти экспериментальные радиусы хорошо согласуются с ранее упоминавшимся расчетом по усовершенствованной ионной теории Фуми и Този [39], результаты которого приведены во второй строке табл. III. 3. Кроме того, еще один критерий определения ионных радиусов — критерий Ланде — был пересмотрен недавно Лэддом [135] и привел к значениям радиусов (последняя строка таблицы), близко отвечающим экспериментальным. И, наконец, метод наименьших квадратов с неопределенным параметром, т. е. метод, совершенно аналогичный использованному ранее Уоддингтоном [30], был применен в [136] для получения системы радиусов ионов щелочных галогенидов, чрезвычайно близких к экспериментальным [133—134].

Т а б л и ц а III.4

Экспериментальные радиусы некоторых двухвалентных ионов и Ti^{4+}
(в окислах и халькогенидах)

Ион	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Ti ⁴⁺	O ²⁻	Литературный источник
Классические ионные радиусы	0,66	0,99	1,12	1,34	0,69	0,72	0,80	0,68	1,40	[26]
Экспериментальные ионные радиусы	1,02	—	—	—	—	—	—	—	1,09	[437]
	—	—	—	—	—	—	—	0,94	1,05	[438]
	—	1,26*	—	—	—	—	—	—	—	[79]
	—	—	—	—	0,96	0,97	1,09	—	1,13— —1,16	[417]
Ревизия метода Ланде	0,87	1,18	1,32	1,49	1,57	—	—	—	1,25	[435]

* Радиус Ca²⁺ оценен из распределения электронной плотности в CaF.

В табл. III.4 собраны данные по определению ионных радиусов некоторых двухвалентных ионов. Общей их чертой снова является увеличение размеров катионов (на $\sim 0,3 \text{ \AA}$) по сравнению с классическими радиусами, тогда как размер кислорода уменьшается до $\sim 1,10 \text{ \AA}$. Можно предположить, таким образом, что эффект влияния электростатического поля кристалла на размеры ионов, рассмотренный нами в разделе 3, действительно подтверждается экспериментальными измерениями. Следовательно, есть много оснований считать, что радиусы, определенные из карт электронной плотности, ближе к абсолютным размерам ионов, чем их традиционные значения. Это вызвало ряд попыток создать полные системы абсолютных радиусов ионов. Наиболее далеко пошли в этом отношении Шэннон и Прюит [31], которые, взяв в качестве исходного абсолютный радиус F^- , равный $1,19 \text{ \AA}$ (см. табл. III.3), дали набор ионных радиусов всех элементов периодической системы Менделеева для различных валентностей (зарядов) и различных координационных чисел, а для ионов переходных металлов — для различных спиновых состояний. Эта система приведена в табл. III.5.

Важно подчеркнуть, что эта система обеспечивает точность при расчете межатомных расстояний в наиболее ионных соединениях (фторидах и кислородных солях) порядка $0,01 \text{ \AA}$, т. е. не хуже, чем система эффективных ионных радиусов этих же авторов [32] (см. раздел 2). Она очень подробно отражает зависимость r от к. ч., а для переходных элементов — от спинового состояния в кристаллическом поле. Название «абсолютные радиусы», использованное нами для того, чтобы отличать эту систему от классических систем «эффективных» ионных радиусов, следует рассматривать, конечно, как условное. Не исключено, что эти радиусы ближе к истинным размерам ионов в существенно ионных кристаллах, однако, едва ли следует думать, что может быть создана единая система «абсолютных» размеров атомов, действительных для соединений различного типа. Так, например, экспериментальный радиус кислорода с к. ч. = 6 близок $1,10 \text{ \AA}$, как видно из табл. III.4, а его радиус в табл. III.5 составляет $1,26 \text{ \AA}$, т. е. существенно больше¹. Еще большую разницу между табличными значениями радиусов и действительными размерами ионов в кристаллах следует ожидать для соединений с промежуточным между ионным и ковалентным характером связи, что подробнее будет рассмотрено ниже.

¹ Систему радиусов многовалентных катионов, основанных на радиусах иона кислорода $1,09 \text{ \AA}$ (для окислов со структурой NaCl) и $1,05 \text{ \AA}$ (для структуры рутила) дал недавно Чуа [439].

Т а б л и ц а III.5
Система абсолютных ионных радиусов [31]

Ион	к.ч.	r (Å)	Ион	к.ч.	r (Å)	Ион	к.ч.	r (Å)
Ag ⁺	2	0,81		7	1,14	Er ³⁺	6	1,03
	4, кв.	0,16		8	1,21		8	1,14
	5	1,26		12	1,45	Eu ²⁺	6	1,31
	6	1,29	Ce ³⁺	6	1,15		8	1,39
	7	1,38		8	1,28	Eu ³⁺	6	1,09
	8	1,44		9	1,29		7	1,17
Ag ³⁺	4, кв.	0,79		12	1,43		8	1,21
Al ³⁺	4	0,53	Ce ⁴⁺	6	0,94	F ⁻	2	1,14
	5	0,62		8	1,11		3	1,16
	6	0,67	Cf ³⁺	6	1,09		4	1,17
Am ³⁺	6	1,14	Cl ⁻	6	(1,70)		6	1,19
Am ⁴⁺	8	1,09	Cl ⁵⁺	3	0,26	Fe ²⁺	4	0,77(BC)
As ⁵⁺	4	0,47	Cl ⁷⁺	4	0,34		6	0,75(HC)
	6	0,64	Cm ³⁺	6	1,12			0,92(BC)
Au ³⁺	4, кв.	0,84		8	1,09	Fe ³⁺	4	0,63(BC)
B ³⁺	3	0,16	Co ²⁺	4	0,71 (BC)		6	0,69(HC)
	4	0,26		6	0,79(HC)			0,79(BC)
Ba ²⁺	6	1,50		6	0,88(BC)	Ga ³⁺	4	0,61
	7	1,53	Co ³⁺	6	0,67(HC)		5	0,69
	8	1,56		6	0,75(BC)		6	0,76
	9	1,61	Cr ²⁺	6	0,87(HC)	Gd ³⁺	6	1,08
	10	1,66		6	0,96(BC)		7	1,18
	12	1,74	Cr ³⁺	6	0,76		8	1,20
Be ²⁺	3	0,31	Cr ⁴⁺	4	0,58	Ge ⁴⁺	4	0,54
	4	0,41		6	0,69		6	0,68
Bi ³⁺	5	1,13	Cr ⁵⁺	4	0,49	Hf ⁴⁺	6	0,85
	6	1,16		8	0,71		8	0,97
	8	1,25	Cr ⁶⁺	4	0,44	Hg ⁺	3	1,11
Bk ³⁺	6	1,10	Cs ⁺	6	1,84	Hg ²⁺	2	0,83
Bk ⁴⁺	8	1,07		8	1,96		4	1,10
Br ⁻	6	(1,80)		9	1,92		6	1,16
Br ⁷⁺	6	0,40		10	1,95		8	1,28
C ⁴⁺	3	0,06		12	2,02	Ho ³⁺	6	1,04
Ca ²⁺	6	1,14	Cu ⁺	2	0,60		8	1,16
	7	1,21	Cu ²⁺	4, кв.	0,76	I ⁻	6	(2,05)
	8	1,26		5	0,79	I ⁵⁺	6	1,09
	9	1,32		6	0,87	In ³⁺	6	0,94
	10	1,42					8	1,06
	12	1,49	D ⁺	2	0,04	Ir ³⁺	6	0,87
Cd ²⁺	4	0,94	Dy ³⁺	6	1,05	Ir ⁴⁺	6	0,77
	5	1,01						
	6	1,09						

Т а б л и ц а III.5 (продолжение)

Ион	к. ч.	r (Å)	Ион	к. ч.	r (Å)	Ион	к. ч.	r (Å)		
K ⁺	6	1,52	Nb ²⁺	6	0,85	Pr ³⁺	6	1,14		
	7	1,60		6	0,84		8	1,28		
	8	1,65		Nb ³⁺	6	0,83	Pr ⁴⁺	6	0,92	
	9	1,69			6	0,83		8	1,10	
	La ³⁺	10		1,73	Nb ⁴⁺	4	0,46	Pt ²⁺	4, кв.	0,74
		12		1,74		6	0,78		6	0,77
Li ⁺		6	1,19	Nd ³⁺	7	0,80	Pu ³⁺	6	1,15	
		7	1,24		6	1,12		6	0,94	
		8	1,32	Ni ²⁺	8	1,26	Pu ⁴⁺	6	1,10	
		9	1,34		9	1,23		8	1,62	
	Lu ³⁺	10	1,42	Ni ³⁺	6	0,83	Ra ²⁺	8	1,78	
		12	1,46		6	0,70(НС) 0,74(ВС)		12	1,78	
Mg ²⁺	4	0,72	Np ²⁺	6	1,24	Rb ⁺	6	1,63		
	5	0,81		6	1,16		7	1,70		
Mn ²⁺	6	0,81(НС) 0,97(ВС)	Np ³⁺	8	1,12	Re ⁴⁺	6	0,77		
	8	1,07		O ²⁻	2		1,21	6	0,66	
	Mn ³⁺	5	0,72		3	1,22	Re ⁵⁺	6	0,66	
		6	0,72(НС) 0,79(ВС)	4	1,24	6		0,66		
Mn ⁴⁺	6	0,68	Os ⁴⁺	6	1,26	Re ⁶⁺	4	0,54		
	Mn ⁶⁺	4		0,41	8		1,28	6	0,71	
Mn ⁷⁺		4	0,40	P ⁵⁺	6	0,77	Rh ³⁺	6	0,81	
	Mo ³⁺	6	0,81		4	0,31		Rh ⁴⁺	6	0,76
Mo ⁴⁺		6	0,79	Pa ⁴⁺	8	1,15	Ru ³⁺		6	0,82
	Mo ⁵⁺	6	0,77		Pa ⁵⁺	6		1,05	Ru ⁴⁺	6
Mo ⁶⁺		4	0,56	9		1,09	S ²⁻	6		(1,70)
	N ⁵⁺	5	0,64	Pb ²⁺	4, шир.	1,08		S ⁶⁺	4	0,26
Na ⁺		6	0,74		6	1,32	Sb ³⁺		4, шир.	0,91
	Pd ⁺	7	0,85	8	1,45	5		0,94		
Pd ²⁺		3	0,02	9	1,47	Sb ⁵⁺	6	0,75		
	Pb ⁴⁺	4	0,02	11	1,53		Sc ³⁺	6	0,86	
Pd ³⁺		5	0,64	12	1,63	8		1,01		
	Pd ⁴⁺	6	0,74	Pb ⁴⁺	6	0,92	Se ²⁻	6	(1,81)	
Pm ³⁺		7	0,85		8	1,08		Se ⁶⁺	4	0,43
	Po ⁴⁺	8	1,30	Pd ⁺	2	0,73	Si ⁴⁺		4	0,40
Pb ²⁺		9	1,46		4, кв.	0,78		6	0,54	
	Pb ³⁺	6	1,13	6	1,00	Sm ³⁺	6	1,10		
Pb ⁴⁺		5	1,14	6	0,90		8	1,23		
	Pb ⁵⁺	6	1,16	Pd ³⁺	6	0,76	Sn ²⁺	8	1,36	
Pb ⁶⁺		7	1,27		Pd ⁴⁺	6		1,11		
	Pb ⁷⁺	8	1,30	Pm ³⁺		6	1,11			
Pb ⁸⁺		9	1,46		Po ⁴⁺	8	1,24			

Таблица III.5 (окончание)

Ион	к. ч.	r (Å)	Ион	к. ч.	r (Å)	Ион	к. ч.	r (Å)
Sn ⁴⁺	6	0,83	Ti ²⁺	6	1,00	V ²⁺	6	0,93
Sr ²⁺	6	1,27	Ti ³⁺	6	0,81	V ³⁺	6	0,78
	7	1,35	Ti ⁴⁺	5	0,67	V ⁴⁺	6	0,73
	8	1,39		6	0,75	V ⁵⁺	4	0,50
	10	1,46	Tl ⁺	6	1,64	5	0,60	
12	1,54	8		1,74	6	0,68		
Ta ³⁺	6	0,81		12	1,90	W ⁴⁺	6	0,79
	Ta ⁴⁺	6	0,80	Tl ³⁺	6	1,02	W ⁶⁺	4
Ta ⁵⁺		6	0,78	8	1,14	6	0,74	
	Tb ³⁺	6	1,06	Tu ³⁺	6	1,02	Y ³⁺	6
7		1,16	8	1,13	8	1,15		
8		1,18	U ³⁺	6	1,18	9		1,24
Tb ⁴⁺	6	0,90	U ⁴⁺	7	1,12	Yb ³⁺	6	1,01
	8	1,02	8	1,14	8		1,12	
	Tc ⁴⁺	6	0,78	9	1,19	Zn ²⁺	4	0,74
Te ²⁻		6	(2,11)	U ⁵⁺	6	0,90	5	0,82
	Te ⁴⁺	3	0,66	7	1,10	6	0,89	
Th ⁴⁺		6	1,14	U ⁶⁺	2	0,59	8	1,04
	8	1,20	4	0,62	Zr ⁴⁺	6	0,86	
	9	1,23	6	0,87		7	0,92	
				7	1,02	8	0,98	

Примечание. Для координационного числа 4 указаны: 4, кв.— плоский квадрат, 4, пир.— квадратная пирамида, 4 — тетраэдр; приведены радиусы для высокоспинового (ВС) и низкоспинового (НС) состояний.

7. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ АТОМНЫМИ И ИОННЫМИ РАДИУСАМИ. ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ АТОМОВ ОТ ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

По словам Слейтера [3], атомные и ионные радиусы измеряют совершенно различные вещи, но между ними не существует никакого противоречия. Прежде всего следует отметить, что обе серии радиусов пригодны для вычисления с хорошей точностью межатомных расстояний в кристаллах самых различных типов. Это следствие того факта, что, как отметил Слейтер, атомные радиусы электроположительных атомов приблизительно на 0,85 Å больше, чем радиусы соответствующих катионов, в то время как атомные радиусы электроотрицательных атомов на ту же величину — 0,85 Å — меньше, чем радиусы анионов (табл. III.6). Ясно поэтому, что сумма атомных или ионных радиусов для каждой данной пары элементов почти одинакова.

Наиболее же важная отличительная черта между атомными и ионными радиусами заключается в том, что первые измеряют расстояние от центра атома до максимума электронной плотности валентных электронов или, поскольку эти максимумы перекрываются при образовании химической связи, до максимума плотности перекрывания, а ионные радиусы, наобо-

Т а б л и ц а III.6

Разность между атомными и ионными радиусами некоторых элементов [3]

Элемент	Атомные радиусы, Å	Ионные радиусы, Å	Δr , Å	Элемент	Атомные радиусы, Å	Ионные радиусы, Å	Δr , Å	Элемент	Атомные радиусы, Å	Ионные радиусы, Å	Δr , Å
Li	1,45	0,60	0,85	Mg	1,50	0,65	0,85	Br	1,15	1,95	-0,80
Na	1,80	0,95	0,85	Ca	1,80	0,99	0,81	I	1,40	2,16	-0,76
K	2,20	1,33	0,87	Sr	2,00	1,13	0,87	O	0,60	1,40	-0,80
Rb	2,35	1,48	0,87	Ba	2,15	1,35	0,80	S	1,00	1,84	-0,84
Cs	2,60	1,69	0,91	F	0,50	1,36	-0,86	Se	1,15	1,98	-0,83
Be	1,05	0,31	0,74	Cl	1,00	1,81	-0,81	Te	1,40	2,21	-0,81

рот,—до минимума электронной плотности по направлению связи между атомами.

Из рис. 30 и 39 непосредственно видно, что расстояние до максимума электронной плотности внешней невалентной оболочки иона должно быть значительно меньше, чем ионный радиус. Действительно, их отношение составляет 2—3 для одновалентных катионов, 1,5—2 — для двухвалентных и т. д., как видно из табл. III. 7, взятой из статьи Слейтера [3].

Т а б л и ц а III.7

Сравнение ионных радиусов с радиусами максимума электронной плотности внешних электронных оболочек ионов

Ион	Ионный радиус (r)	Радиус электронной оболочки (r_{\max})	r/r_{\max}	Ион	Ионный радиус (r)	Радиус электронной оболочки (r_{\max})	r/r_{\max}	Ион	Ионный радиус (r)	Радиус электронной оболочки (r_{\max})	r/r_{\max}
Li ⁺	0,60	0,186(1s)	3,2	Mg ²⁺	0,65	0,285(2s)	2,3	Br ⁻	1,95	0,87 (4p)	2,3
Na ⁺	0,95	0,316(2s)	3,0	Ca ²⁺	0,99	0,54(3p)	1,8	I ⁻	2,16	1,06(5p)	2,0
K ⁺	1,33	0,59(3p)	2,2	Sr ²⁺	1,13	0,69(4p)	1,6	O ²⁻	1,40	0,46(2s)	3,0
Rb ⁺	1,48	0,74(4p)	2,0	Ba ²⁺	1,35	0,87(5p)	1,6	S ²⁻	1,84	0,83(3p)	2,2
Cs ⁺	1,90	0,92(5p)	2,1	F ⁻	1,36	0,40(2s)	3,4	Se ²⁻	1,98	0,92(4p)	2,2
Be ²⁺	0,31	0,138(1s)	2,2	Cl ⁻	1,81	0,74(3p)	2,4	Te ²⁻	2,21	1,12(5p)	2,0

Как общее правило можно отметить, что отношение радиусов катиона (или аниона) к r_{\max} уменьшается с ростом заряда иона. Это было установлено нами ранее в работе [14], из которой взят рис. 43, иллюстрирующий асимптотическое сближение величин ионных радиусов и r_{\max} с увеличением заряда для ионов второго периода. Можно отметить, что совпадение этих двух рядов значений происходит лишь для гипотетического многозарядного иона F^{7+} , т. е. при действии в кристаллической решетке таких больших электростатических сил притяжения, какие не могут осуществляться в действительности. Таким образом, межатомное расстояние, которое устанавливается в результате уравнивания сил отталкивания и притяжения, всегда значительно больше, чем сумма расстояний до максимума электронных плотностей внешних оболочек ионов.

Однако большинство неорганических соединений и минералов не принадлежит к крайним ковалентному или ионному типу, а обладает связью проме-

жуточного характера. Это означает, что для таких соединений ни атомные, ни ионные радиусы не дают вполне адекватного описания распределения электронной плотности.

В этой связи представляет значительный интерес экспериментальное определение размеров атомов в соединениях с заведомо не чисто ионным характером химической связи. Такими соединениями являются, например, галогениды серебра. В работах [140, 114, 141] были изучены распределения электронных плотностей в кристаллах AgCl и AgBr соответственно. Средний радиус Ag в этих работах близок к $1,25 \pm 0,2 \text{ \AA}$, а Br — к $1,4 \text{ \AA}$. Эти значения можно рассматривать как промежуточные между ионными и ковалентными радиусами соответствующих элементов: Ag $1,1$ — $1,5 \text{ \AA}$, Br $1,9$ — $1,1 \text{ \AA}$. Возможно, что слишком большие значения экспериментальных радиусов двухвалентных катионов (см. табл. III.4) даже по сравнению с абсолютными

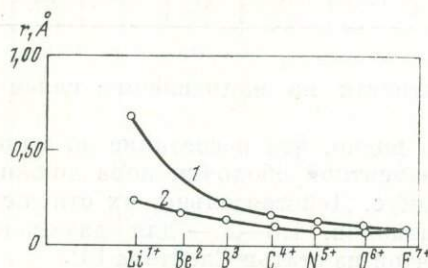


Рис. 43. Соотношение ионных радиусов (1) и радиусов максимума электронной плотности $1s$ -оболочки ионов II периода (2)

их радиусами (табл. III.5), а для кислорода слишком малое его экспериментальное значение могут быть связаны не столько с расширением и сжатием в поле кристалла, сколько с влиянием отклонения характера химической связи в окислах и халькогенидах от чисто ионного. Доказательства этого отклонения будут рассмотрены ниже в главе V. В NbC радиус Nb (до минимума электронной плотности по линии связи) около $1,3 \text{ \AA}$, а радиус C — около $1,2 \text{ \AA}$ [142]. Размер Nb в этом соединении несколько меньше атомного радиуса ($1,45 \text{ \AA}$, табл. III.1), но значительно больше ионного. Как было показано в этой же работе, распределение зарядов в этом кристалле указывает на отклонение от ионного типа.

Таблица III.8

Сравнение рентгенографических радиусов с ионными и ковалентными радиусами

Соединение	Атом	Радиусы, \AA			Соединение	Атом	Радиусы, \AA		
		ковалентный	рентгенографический	ионный			ковалентный	рентгенографический	ионный
CaF_2	F	0,71	1,40	1,33	LiF	Li	1,34	0,92	0,68
LiF	F	0,71	1,09	1,33	NaCl	Na	1,54	1,18	0,98
CuCl	Cl	0,99	1,25	1,81	KCl	K	1,96	1,45	1,33
NaCl	Cl	0,99	1,64	1,81	MgO	Mg	1,38	1,02	0,65
KCl	Cl	0,99	1,70	1,81	CaF_2	Ca	1,74	1,26	0,94
CuBr	Br	1,14	1,36	1,96	CuCl	Cu	1,35	1,10	0,96
MgO	O	0,72	1,09	1,45	CuBr	Cu	1,35	1,10	0,96

Табл. III.8, взятая из книги [143], показывает, что рентгенографические радиусы атомов во многих кристаллах действительно оказываются промежуточными между ковалентными и ионными.

В соединениях, которые существенно приближаются к ковалентным по типу связи, например, полупроводниковых со структурой типа ZnS, экспериментальные работы обнаружили близость размеров атомов к тетраэдрическим ковалентным радиусам Полинга [12]. Так, например, в InAs экспериментальный радиус In $1,5\text{\AA}$, а As — $1,35\text{\AA}$, в GaAs радиус Ga $1,3\text{\AA}$, а As — $1,45\text{\AA}$ [85] и т. д. Соответствующие ковалентные радиусы: $1,26$ (Ga), $1,44$ (In) и $1,18$ (As). Эти величины близки также к атомным радиусам Слейтера (см. табл. III.1). В Mg_2Si радиус Mg до минимума электронной плотности около $1,0\text{\AA}$ [131], т. е. промежуточный между ионным ($0,7\text{\AA}$) и атомным ($1,5\text{\AA}$).

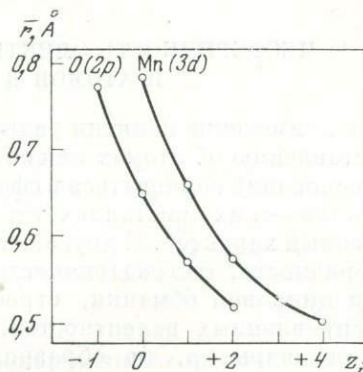


Рис. 44. Изменение квантово-механических средних радиусов \bar{r} внешних электронных оболочек атомов кислорода и марганца при их ионизации

Хотя соответствующих экспериментальных данных достаточной надежности еще весьма мало, можно считать, что существует непрерывный переход от ионных к ковалентным радиусам, параллельно с непрерывным переходом от ионного к ковалентному типу связи. Поскольку сумма ионных радиусов приблизительно равна сумме ковалентных (атомных) радиусов, то возрастание радиуса катиона с ростом ковалентности должно сопровождаться уменьшением радиуса аниона таким образом, что эти изменения в значительной степени компенсируют друг друга. Первую попытку учесть такие изменения предпринял Поваренных [19]. Однако он предположил, что размеры ионов связаны линейно с изменением характера связи. Это предположение не вполне справедливо, как можно видеть из рис. 44, где показано изменение средних радиусов \bar{r} внешних электронных оболочек при ионизации атомов O и Mn (конфигурация валентных электронов d^n). Величины \bar{r} рассчитаны методом самосогласованного поля [144] и могут рассматриваться как приблизительно пропорциональные ионным радиусам. Другой метод учета изменения радиусов атомов по мере их ионизации был рассмотрен Бацановым [145]. Ему удалось в ряде случаев рационально объяснить причину близкого совпадения суммы ионных и ковалентных радиусов. В работе [146] было высказано предположение об экспоненциальном изменении радиусов ионов с изменением степени ионности связи.

В свете этих и подобных исследований не кажутся удивительными многочисленные исключения из известных геометрических правил Магнуса — Гольдшмидта устойчивости кристаллических структур. Из этих правил следует, например, что структура типа NaCl (к. ч. катиона и аниона равны 6) должна быть устойчивой при отношении радиуса катиона к радиусу аниона в пределах от 0,414 до 0,732. Однако кристаллы TiI ($r_h/r_a = 0,65$), KI ($r_h/r_a = 0,60$) и HgS ($r_h/r_a = 0,60$) с почти равными отношениями r_h/r_a обладают различными типами структуры (CsCl , NaCl и ZnS , т. е. к. ч. 8, 6 и 4 соответственно).

Исключения из правил Магнуса — Гольдшмидта такого рода могут быть результатом значительных отличий истинных радиусов от классических ионных вследствие: 1) влияния электростатического поля кристалла на их

размеры, 2) изменения радиусов атомов при изменении характера связи и, наконец, 3) действия направленных связей в существенно ковалентных кристаллах.

Позволяя достичь лучшего понимания некоторых сторон строения кристаллов, концепции переменных радиусов разрушают тем не менее основы самой привлекательной черты системы радиусов ионов (или атомов) — предположение о постоянстве их значений (с поправкой на к. ч.) во всех соединениях (или для очень широкого круга веществ). Это, на наш взгляд, основная причина того, что подобные концепции едва ли имеют будущее.

8. НЕСФЕРИЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ИОНОВ И АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

Длительное применение понятия радиус атома (или иона) привело к устойчивому представлению об атомах как об идеальных шариках. В действительности же нет оснований сомневаться в сферичности электронных оболочек атомов лишь в металлических кристаллах, где потенциал вокруг каждого атома носит ненаправленный характер. С другой стороны, совершенно твердо установлен факт несферичности, «тетраздричности» атомов в кристаллах со структурой алмаза или цинковой обманки, строение которых прекрасно объясняется теорией направленных валентностей. В этих кристаллах атомы скорее напоминают не шары, а, по образному выражению Григорьева [147], «рогульки».

Следует также ожидать несферичности анионов в кристаллах со структурами типа рутила TiO_2 или CdI_2 , в которых анионные позиции обладают пониженной симметрией, что ведет к несферической поляризации аниона (см. раздел 3 главы I). Это явление, однако, еще не было обнаружено прямым построением карт электронных плотностей.

Значительно менее очевидна возможность отклонений от сферической симметрии ионов в существенно ионных кристаллах со структурами типа NaCl , CsCl , CaF_2 и т. д. Существуют однако достаточно серьезные аргументы в пользу этой возможности. Наиболее бесспорными среди них, по-видимому, являются факты неравенства (за пределами экспериментальных ошибок) интенсивностей рефлексов (600) и (442) монокристаллов LiF [80] и LiH [47]. Действительно, эти рефлексy с четными индексами соответствуют одному и тому же углу отражения θ и их структурные амплитуды F_{hkl} пропорциональны сумме атомных факторов рассеяния $f(\sin \theta/\lambda)$. Отсюда следует, что при идеальной сферичности электронных оболочек ионов структурные амплитуды (и интенсивности) рефлексов (600) и (442) должны быть равны друг другу. Иными словами, экспериментально обнаруженное неравенство их свидетельствует об искажениях симметрии ионов, которые не учитываются теоретическими значениями f , рассчитанными для свободных (сферически симметричных) ионов.

Более конкретно, экспериментальное отношение $I(600)/I(442) = 1,06$ указывает на некоторое расширение электронной плотности ионов в направлении ближайших соседей.

Значительно сложнее с достоверностью обнаружить отклонение ионов от сферичности на картах электронной плотности. Так, Брилл [40] считает, что несферичность ионов в NaCl и LiF , заметная на рис. 38а и 38б, является кажущейся и возникает за счет аккумуляции ошибок (эффектов отрыва ряда) в частных положениях между атомами с высокой симметрией (например, $1/4 \ 1/4 \ 0$). В этих точках ошибка может быть почти втрое больше, чем в соседних общих положениях.

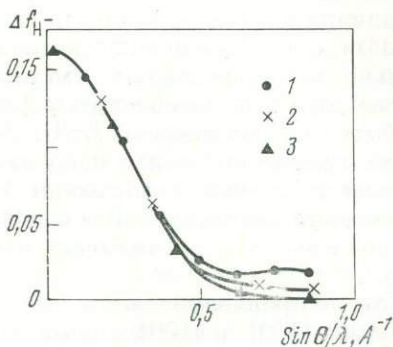
Были использованы другие методы установления несферичности. В частности, финские исследователи [104—109] предложили способ расчета атомных

(ионных) факторов рассеяния рентгеновских лучей $f(\theta)$ из экспериментальных данных по интенсивностям рефлексов для различных направлений в элементарной ячейке.

Так, изображенная на рис. 45 разность $\Delta f_H = f_H(\text{эксп}) - f_H(\text{теор})$ указывает на сильное сжатие водорода в кристалле LiH (положительный знак Δf) и некоторую несферичность этого сжатия для разных направлений (несовпадение кривых), причем сжатие в направлении ближайших соседей [100] как будто несколько больше, чем в направлении более далеких соседей [111].

Рис. 45. Разность между экспериментальными и теоретическими значениями фактора рассеяния H- в LiH в направлениях

- 1 — [100];
- 2 — [110];
- 3 — [111]



Этим же путем в работе [148] было обнаружено несферическое распределение электронной плотности Cl^- в NaCl и K^+ в KNO_3 . Оно отражается на рис. 46 и 47 в различии Δf (разностей экспериментальных и теоретических ионных факторов рассеяния) для отдельных направлений. Можно видеть также, что ион Na^+ в NaCl остается сферически симметричным, хотя отрицатель-

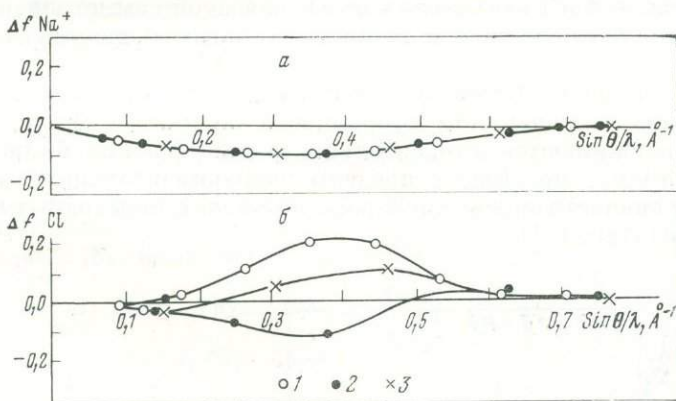
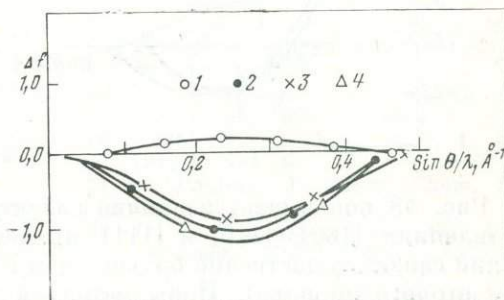


Рис. 46. Разности между экспериментальными и теоретическими атомными факторами рассеяния Na^+ (а) и Cl^- (б) в NaCl

- 1 — рефлексы типа (h00); 2 — (hh0); 3 — (hhh)

Рис. 47. Разности между экспериментальными и теоретическими значениями фактора рассеяния K^+ в KNO_3

- 1 — рефлексы типа (h \bar{h} h); 2 — (h00); 3 — (hh0); 4 — (h \bar{h} 0)



ные значения Δf указывают на его расширение в кристалле (по сравнению со свободным ионом). Ион Cl^- , по-видимому, претерпевает некоторые искажения своей первоначально сферической симметрии.

Положительные значения Δf в направлениях [100] (по кратчайшему расстоянию между Na и Cl) и [111] (следующее по длине расстояние между вторыми соседями Na и Cl) указывает, что он сжимается в этих направлениях, причем в первом случае относительно больше. В направлении диагонали грани элементарной ячейки [110] ближайшими соседями являются два иона Cl^- , и отрицательные значения Δf указывают на некоторое расширение Cl^- в этом направлении, по сравнению со свободным ионом. Общая же кривая Δf (без различия направлений) была бы очень близка к кривой Δf в направлении [111], т. е. в целом ион Cl^- несколько сжат в кристалле. Если эта картина реальна, то из нее следует, что понятие радиуса иона (или атома) является приближенным и по отношению к форме связанного атома (иона). Поэтому может быть полезно вслед за В. И. Лебедевым [5] различать размеры атомов по линии химической связи и по линии отсутствия связи.

Интересен случай деформации K^+ в тригональном кристалле KNO_3 . В направлении тригональной оси [111] ближайшими соседями являются K^+ и N^{5+} . Множитель $\epsilon < 1$ учитывает отклонение заряда на атоме от предельно ионного.

В этом направлении почти нет деформации иона K^+ . Но в направлениях [110], [110] и [100], где он соседствует с кислородом, наблюдается значительное расширение (укрупнение) K^+ . Следует подчеркнуть, что искажения симметрии ионов в общем невелики, отклонения от сферичности незначительны, превышают ошибку анализа. Поэтому в некоторых последних работах (например, [119]) принимается, что несферичность ионов в щелочных галогенидах настолько мала, что даже наиболее точные измерения не дают вполне определенного ответа на вопрос об их действительном значении. Впрочем, в кристалле AgCl отклонения от сферической симметрии, особенно для хлора, значительны, даже при наличии крупных экспериментальных ошибок [119].

Строгий анализ экспериментальных данных для флюорита CaF_2 в работе [149] установил отклонения от сферичности как для F^- , так и для Ca^{2+} , причем оба атома сжимаются (относительно) в направлении ближайших соседей. По-видимому, превышает пределы экспериментальных ошибок отклонение от сферичности ионов кислорода в окислах переходных металлов, например, в NiO [110, 111].

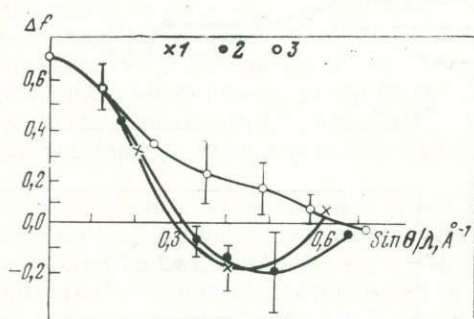


Рис. 48. Разности между экспериментальными и теоретическими f -факторами иона кислорода в NiO в направлениях

- 1 — [111];
2 — [110];
3 — [100]

Рис. 48 показывает различие в электронных плотностях O^{2-} в NiO в направлениях [100], [110] и [111], причем сжатие в первом направлении (по линии связи) существенно больше, чем в двух других (направлениях к соседям второго порядка). Ионы металлов кажутся совершенно сферическими в пределах ошибки метода.

Таким образом, к настоящему времени накоплено достаточное количество экспериментальных свидетельств того, что ионы или атомы в кристаллах часто бывают устроены не так просто, как думали длительное время, даже в отношении их внешней формы.

То же самое, только в еще большей степени, относится к внутреннему, электронному устройству их в кристалле. Именно эта проблема, усиленно разрабатываемая в последнее время на разных уровнях, будет предметом следующей части книги.

ВЫВОДЫ

1. Под влиянием квантовомеханических расчетов и экспериментальных исследований распределения электронной плотности в кристаллах в последнее время был предпринят пересмотр основных положений концепции радиусов атомов (ионов). Показано, в частности, что единая система атомных радиусов может быть использована с достаточной (для некоторых целей) степенью приближения для соединений со всеми без исключения типами химической связи. Принципиальной причиной этого является универсальность механизма химической связи.

2. Теоретические расчеты и экспериментальные определения показали реальность эффекта сжатия анионов и расширения катионов в кристалле по сравнению со свободными ионами. Появились системы абсолютных значений радиусов ионов в кристаллах, в пределах некоторой широкой группы соединений более близких к реальным размерам ионов, чем классические ионные радиусы.

3. Продолжаются исследования несферичности атомов и ионов в кристаллах. Если для ковалентных соединений несферичность, а для металлов — сферичность атомов (или их остовов) строго доказаны, то для широкой группы соединений с существенной долей ионности связи возможные отклонения формы ионов (атомов) от шарообразности обсуждаются с экспериментальной и теоретической позиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Pauling*. The nature of the chemical bond. N. Y., 1960.
2. *С. С. Вацанов*. Ж. структ. хим., 1962, 3, № 5, 616.
3. *J. C. Slater*. J. Chem. Phys., 1964, 41, N 10, 3199.
4. *T. G. Fumi, M. P. Tosi*. J. Phys. Chem. Solids, 1964, 25, N 1, 31.
5. *В. И. Лебедев*. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Изд-во ЛГУ, 1969.
6. *W. L. Bragg*. Philos. Mag., 1920, 40, 169.
7. *R. W. G. Wyckoff*. Crystal structures. N. Y., 1924.
8. *V. M. Goldschmidt*. Skrifter Norske Vidensk. Acad., I, Mat.-Natur. kl., 1926.
9. *V. M. Goldschmidt*. Z. Techn. Phys., 1927, 87, 251.
10. *V. M. Goldschmidt*. Trans. Farad. Soc., 1929, 25, 253.
11. *M. L. Huggins*. Phys. Rev., 1926, 28, 1086.
12. *L. Pauling, M. L. Huggins*. Z. Krist., 1934, 87, 205.
13. *J. C. Slater*. Phys. Rev., 1930, 36, N 1, 51.
14. *В. С. Урусов*. Ж. структ. хим., 1962, 3, № 4, 437.
15. *J. T. Waber, D. T. Cromer*. J. Chem. Phys., 1965, 42, 4126.
16. *R. F. Bader, W. H. Henneker*. J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 3063.
17. *О. Гассель*. Кристаллохимия. ОНТИ. Л., 1936.
18. *А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина*. Успехи химии, 1969, 38, № 2, 193.
19. *А. С. Поваренных*. Записки Всес. мин. об-ва, 1955, 84, № 4.
20. *A. Lande*. Z. Phys., 1920, 1, № 3, 191; 2, N 1, 87.
21. *L. Pauling*. J. Amer. Chem. Soc., 1927, 49, 765.
22. *J. A. Wasastjerna*. Soc. Sci. Fenn., Comment. Phys.-Math., 1923, 1, № 38.
23. *L. Pauling*. Z. Kristallogr., 1928, 67, 377.

24. W. H. Zachariasen. Z. Kristallogr., 1931, 80, 137.
25. Н. В. Белов, Г. Б. Божий. Доклад на I совещ. по кристаллохимии. Изд-во АН СССР, 1954.
26. L. Ahrens. Geoch. Cosmoch Acta, 1952, 2, N 3; 1953, 3, № 1.
27. E. Kordes. Z. phys. Chem., 1940, 48, № 2.
28. А. Г. Коняева. Ж. физ. хим., 1964, 38, № 6, 1509.
29. А. Г. Коняева. Ж. структ. хим., 1966, 7, № 5.
30. T. C. Waddington. Trans. Farad. Soc., 1966, 62, N 522, p. 6, 1482.
31. R. D. Shannon, C. T. Prewitt. Acta Cryst., 1969, B25, 925; 1970, B26, 1046.
32. Л. Орсел. Введение в химию переходных элементов. М., изд-во «Мир», 1964.
33. К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. М., изд-во «Мир», 1964.
34. K. Fajans, G. Joos. Z. Physik, 1924, 23, 1.
35. М. И. Петрашень, И. В. Абаренков, Н. Н. Кристофель. Вестн. ЛГУ, сер. физ.-хим., 1960, № 16, вып. 3,7.
36. М. И. Петрашень, И. В. Абаренков, Н. Н. Кристофель. Оптика и спектроскопия, 1960, 9, 276.
37. L. M. Sachs. Phys. Rev., 1961, 124, N 4, 1283.
38. E. Paschalis, A. Weiss. Theoret. chim. acta, 1969, 13, N 5, 381.
39. F. G. Fumi, M. P. Tosi. J. Phys. Chem. Solids, 1964, 25, N 1, 31.
40. R. Brill. Solid State Physics, Acad. pr. N. Y., 1967, 20, 1.
41. С. Т. Конобеевский. Изв. Сектора физико-хим. анализа, 19, 19, 1949.
42. С. Т. Конобеевский. Усп. физ. наук. 1951, 44, 21.
43. В. К. Крицкая, Б. М. Ровинский. Ж. ЭТФ, 1948, 18, 785.
44. А. И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. М., 1950.
45. A. I. Snow. Acta Cryst., 1951, 4, 481.
46. A. I. Snow. J. Chem. Phys., 1951, 19, 1124.
47. R. J. Weiss. X-ray determination of electron distribution, Intersc. Publ., Amst. N. Y., 1966.
48. C. I. Brown. Brit. J. Appl. Phys., 1964, 16, 127 (русск. перевод — Ж. структ. хим., 1965, 6, 657).
49. S. C. Abrahams, I. L. Bernstein. Acta Cryst., 1965, 18, N 5, 926.
50. S. C. Abrahams, L. E. Alexander et al. Acta Cryst., 1967, 22, N 1, 1.
51. W. Cochran. Nature, 1961, 191, N 4783, 60.
52. D. W. J. Cruickshank. Acta Cryst., 1960, 13, 774.
53. H. G. Grimm, R. Brill. C. Herman, Cl. Peters. Naturwiss., 1938, 26, 479.
54. R. Brill, H. G. Grimm, C. Herman, Cl. Peters. Ann. Phys., 1939, 34, 393 (русск. перевод: Успехи химии, 1940, 9, № 4, 419).
55. R. Brill, C. Herman, Cl. Peters. Ann. Phys., 1942, 41, 37.
56. R. Brill, C. Herman, Cl. Peters. Ann. Phys., 1942, 41, 233.
57. C. Herman. Z. Elektrochem., 1940, 46, 425.
58. Cl. Peters. Z. Elektrochem., 1940, 46, 436.
59. R. Brill, C. Herman, Cl. Peters. Naturwiss., 1944, 32, 33.
60. R. Brill, C. Herman, Cl. Peters. Z. anorg. allg. Chem., 1948, 257, 151.
61. R. Brill. Amer. Mineral., 1948, 33, N 11—12.
62. R. Brill. Ceramic Age, 1953, 61, N 3.
63. R. Brill. Z. Elektrochem., 1959, 63, 1088.
64. R. Brill, H. Barth. Nature, 1959, 184, 264.
65. R. Brill. Acta Cryst., 1960, 13, 275.
66. R. Brill, K. L. Chopra. Z. Krist., 1962, 117, 321.
67. Н. В. Агеев, Л. Н. Гусева. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1945, № 1, 289.
68. Н. В. Агеев, Л. Н. Гусева. Докл. АН СССР, 1948, 59, 65.
69. Н. В. Агеев, Л. Н. Гусева. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1948, № 5, 470.
70. Н. В. Агеев, Л. Н. Гусева. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1949, № 3, 225.
71. Н. В. Агеев, Л. Н. Гусева. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1952, № 1, 31.
72. Н. В. Агеев, Д. Л. Агеева. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1948, № 1, 17.
73. Н. В. Агеев, Д. Л. Агеева. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1948, № 3, 273.
74. Н. В. Агеев. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1954, № 1, 176.
75. J. Krug, B. Wagner, H. Witte, E. Wölfel. Naturwiss., 1953, 40, 599.
76. H. Witte, E. Wölfel. Z. Phys. Chem., 1955, 3, 296.
77. J. Krug, H. Witte, E. Wölfel. Z. Phys. Chem., 1955, 4, 36.
78. H. Bensch, H. Witte, E. Wölfel. Z. Phys. Chem., 1955, 4, 65.
79. A. Weiss, H. Witte, E. Wölfel. Z. Phys. Chem., 1957, 10, 98.
80. H. Witte, E. Wölfel. Revs. Mod. Phys., 1958, 30, 51.
81. H. Witte. Angew. Chem., 1962, 74, 219.
82. Н. И. Сирота, Н. М. Олехнович, А. У. Шелег. Докл. АН СССР, 1960, 132, № 1, 160.

83. Н. С. Сирота, Н. М. Олехнович, А. У. Шелег. Докл. АН БССР, 1960, 4, № 1, 144.
84. Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович. Докл. АН СССР, 1961, 136, 660, № 3.
85. Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович. Докл. АН СССР, 1961, 136, № 4, 879.
86. Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович. Докл. АН СССР, 1962, 143, № 4, 870.
87. Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов. Докл. АН СССР, 1961, 138, № 1, 162.
88. Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов. Докл. АН СССР, 1962, 143, № 1, 156.
89. Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов. Докл. АН СССР, 1962, 144, № 2, 398.
90. Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов. Докл. АН СССР, 1964, 156, № 5, 1076.
91. Н. Н. Сирота, А. У. Шелег. Докл. АН СССР, 1960, 135, № 5, 1176.
92. Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов, А. У. Шелег, Н. М. Олехнович. Изв. АН СССР, неорг. материалы, 1965, 2, № 10.
93. Н. Н. Сирота. В сб. «Химическая связь в полупроводниках и твердых телах», Минск, изд-во «Наука и техника», 1965, стр. 12.
94. Н. М. Олехнович, Н. Н. Сирота. В сб. «Химическая связь в полупроводниках и твердых телах». Минск, изд-во «Наука и техника», 1965, стр. 84.
95. Н. М. Олехнович, Н. Н. Сирота. В сб. «Химическая связь в полупроводниках и твердых телах». Минск, изд-во «Наука и техника», 1965, стр. 88.
96. Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов. В сб. «Химическая связь в полупроводниках и твердых телах». Минск, изд-во «Наука и техника», 1965, стр. 93.
97. Е. М. Гололобов, Н. Н. Сирота. В сб. «Химическая связь в полупроводниках и твердых телах». Минск, «Наука и техника», 1965, стр. 97.
98. Н. М. Олехнович. — Изв. АН БССР, серия физ.-мат. наук, 1964, № 1.
99. Е. М. Гололобов. — Изв. АН БССР, серия физ.-мат. наук, 1965, № 1.
100. Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов, А. У. Шелег. В сб. «Химическая связь в полупроводниках». Минск, изд-во «Наука и техника», 1969, стр. 123.
101. Н. Н. Сирота, Э. А. Васильев. В сб. «Химическая связь в полупроводниках». Минск, изд-во «Наука и техника», 1969, стр. 128.
102. Н. Н. Сирота, А. У. Шелег, Е. М. Гололобов. В сб. «Химическая связь в кристаллах». Минск, изд-во «Наука и техника», 1969, стр. 136.
103. U. Korhonen. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1956, AI, № 221.
104. K. Kurki — Suonio. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1959, AVI, № 31.
105. K. Kurki-Suonio. Ann. Acad. Sci. Fenn. 1962, AVI, № 93.
106. K. Kurki-Suonio. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1962, AVI, № 94.
107. S. Vihinen. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1960, AVI, № 52.
108. K. Kurki-Suonio, L. Fontell. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1963, AVI, № 135.
109. K. Kurki-Suonio, L. Fontell. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1964, AVI, № 161.
110. O. Inkinen, V. Meisalo. J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 2101.
111. K. Kurki-Suonio, V. Meisalo. J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, 122.
112. M. Merisalo, O. Inkinen. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1966, AVI, № 207.
113. V. Meisalo, O. Inkinen. Acta Cryst., 1967, 22, 58.
114. U. Korhonen, M. Linkoano. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1966, AVI, № 195.
115. M. Järvinen, O. Inkinen. Phys. status solidi, 1967, 21, 127.
116. O. Inkinen, M. Järvinen. Phys. kondens. Materie, 1968, 7, 372.
117. V. Meisalo, O. Inkinen. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1967, AVI, № 243.
118. L. K. Patomäki, M. V. Linkoano. Acta Cryst., 1969, A25, № 2 304.
119. M. V. Linkoano. Acta Cryst., 1969, A25, № 3, 450.
120. T. Suzuki. J. Phys. Soc. Japan, 1960, 15, 2018.
121. T. Suzuki. J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 501.
122. R. Uno. J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, № 5, 739.
123. R. Uno. J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, № 3, 308.
124. S. Saito, K. Nakahigashi, Y. Smimomura. J. Phys. Soc., Japan, 1966, 21, № 5, 850.
125. R. W. James, E. M. Firth. Proc. Roy. Soc., 1927, A117, 62.
126. M. Renninger. Acta Cryst., 1952, 5, 711.
127. G. Schoknecht. Z. Naturforsch., 1957, 12a, 983.
128. B. Dawson. Proc. Roy. Soc., 1967, A298, № 1454, 264.
129. B. Dawson. Proc. Roy. Soc., 1967, A298, № 1455, 379.
130. B. Dawson. Proc. Roy. Soc., 1967, A298, № 1455, 395.
131. D. Panke, E. Wölfel. Z. Krist., 1969, 129, № 1—4, 59 (русск. перевод: сб. «Химическая связь в кристаллах». Минск, изд-во «Наука и техника», 1969, стр. 128).
132. Л. В. Шеянов, В. П. Цветков, К. И. Горохов. В сб. «Электронные свойства металлов и сплавов». Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.
133. B. S. Gowary, F. I. Adrian. Solid state Physics, N. Y. — L., 1960, 10, p. 143.

134. *D. F. C. Morris*. Structure and Bonding, 1968, 4, 63, Berlin.
135. *M. F. C. Ladd*. Theoret. chim. acta, 1968, 12, № 4, 333.
136. *P. A. Sysiö*. Acta Cryst., 1969, B25, 2374.
137. *J. M. Cowley, P. Goodman, A. L. Reses*. Acta Cryst., 1957, 10, 19.
138. *W. H. Baur*. Acta Cryst., 1956, 9, 515.
139. *K. S. Chua*. Nature, 1968, 220, N 5174, 1317.
140. *M. V. Linkoano*. Acta Cryst., 1969, A25, 450.
141. *E. Vogl, W. Waidelich*. Z. angew. Phys., 1968, 25, 98.
142. *M. Merisalo, O. Inkinen, M. Järvinen, K. Kurki-Suonio*. J. Phys., 1969, C2, N 11, 1984.
143. *K. B. Harvey, G. B. Porter*. Introduction to physical inorganic chemistry. Massachusetts, 1963.
144. *Д. Хартри*. Расчеты атомных структур. ИЛ, 1960.
145. *С. С. Бацанов*. «Структурная рефрактометрия». Изд. МГУ, 1959.
146. *М. Ягода*. В сб. Химико-технолог. ин-та в Праге, Минералогия, 1965, 7.
147. *Д. П. Григорьев*. Основы конституции минералов. М., Госгеолтехиздат, 1962.
148. *U. Korhonen, S. Vihinen*. Ann. Acad. Sci. Fenn., 1961, AVI, N 73.
149. *V. W. Maslen*. Proc. Phys. Soc., 1967, 91, N 2, 466.

Часть вторая



СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
О ХАРАКТЕРЕ И ЭНЕРГИИ
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
В КРИСТАЛЛАХ

НЕМНОГИЕ ИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ НЫНЕ ПОНЯТИЙ ПОЛНОСТЬЮ ИСТИННЫ, ИМ ЕЩЕ ПРЕДСТОИТ ПРОЙТИ ИСПЫТАНИЕ ВРЕМЕНЕМ, И БУДЕТ СТРАННО, ЕСЛИ ХОТЬ ОДНО ИЗ НИХ СОХРАНИТСЯ БЕЗ СУЩЕСТВЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ, НО ВПОЛНЕ ВЕРОЯТНО, ЧТО НЕИЗМЕННЫМИ ОСТАНУТСЯ НАИМЕНОВАНИЯ ПОНЯТИЙ И СФЕРА ИХ ПРИМЕНЕНИЯ.

Д. Томсон. ДУХ НАУКИ

ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ И ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

1. ИТОГИ ЭМПИРИЧЕСКОГО ЭТАПА В РАЗВИТИИ УЧЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

Принято считать, что перераспределение заряда валентных электронов между атомами при образовании ими гетероатомных молекул или кристаллов обусловлено тем, что химические элементы обладают различными электроотрицательностями (ЭО). В 1930 г. Л. Полинг определил ЭО как «... способность атома в молекуле притягивать к себе электроны...» и дал первую шкалу ЭО на чисто эмпирической, термохимической, по существу, основе [1]. Концепция ЭО, пришедшая на смену представлениям о поляризуемости атомов и ионов, оказалась чрезвычайно удобной для качественного и полуколичественного анализа очень многих свойств полярных соединений. Это вызвало целый поток работ, суммированных в книге [2] и обзоре [3], в которых были предложены новые эмпирические и полуэмпирические системы ЭО, причем основным критерием правильности их считалось достаточно хорошее совпадение с первоначальной шкалой Полинга. Ясно, что при таком подходе полезность этих новых систем, так же как и вклад в понимание природы ЭО, могли быть лишь ограниченными.

Основным окончательным результатом этой большой группы исследований, пожалуй, следует считать доказательство того, что практически любое свойство свободных атомов и ионов и их полярных соединений может быть с большим или меньшим успехом использовано для построения шкалы ЭО. Справедливо, следовательно, и обратное, а именно существует зависимость большинства свойств гетероатомных соединений от ЭО входящих в их состав атомов.

С другой стороны, отсутствие ясных связей между отдельными системами ЭО и способами их получения привело к представлению о чисто эмпирическом характере ЭО. Действительно, нестрогость в теоретическом смысле концепции ЭО можно видеть хотя бы из следующего сопоставления размерностей ЭО в нескольких распространенных системах:

Шкала ЭО	Размерность
Полинга (1930)	энергия ^{1/2}
Малликена (1932)	энергия
Горди (1946)	сила/расстояние ²
Сандерсона (1951)	безразмерная
Уоллиса (1951)	сила/расстояние
Оллреда — Рохова (1958)	сила
Ицковского, Мэргрэйва (1961)	потенциал

Это обстоятельство, наряду с недостаточно обоснованным слишком широким использованием концепции ЭО для различных расчетов, особенно расчетов ионного характера химической связи, часто с преувеличенной степенью точности, вызвали в конце 50-х — начале 60-х годов ряд серьезных критических замечаний в адрес понятия ЭО и его применения [4, 5]. Одновре-

менно, однако, другая группа исследователей поставила своей целью найти возможно более строгие теоретические обоснования ЭО и тем самым спасти эту плодотворную химическую концепцию, указав на ее истинный смысл и границы применимости. На этом пути был достигнут к настоящему времени азметный прогресс. Мы ставим своей целью дать ниже обзор этих недавних достижений, объединив общим полуэмпирическим квантовохимическим подходом эту последнюю группу исследований.

2. ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭО

Родоначальником современной квантовохимической трактовки понятия ЭО является Р. Малликен, который еще в 1934 г. дал простой анализ этого вопроса [6]. Он рассмотрел методом валентных связей (ВС) следующую волновую функцию двухэлектронной химической связи в молекуле АВ:

$$\psi(AB) = c_1[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1)] + c_2\varphi_A(1)\varphi_A(2) + c_3\varphi_B(1)\varphi_B(2). \quad (IV.1)$$

Здесь φ_A и φ_B — атомные волновые функции (атомные орбитали, АО), локализованные на атомах А и В соответственно, цифры 1 и 2 обозначают валентные электроны. c_1 , c_2 и c_3 — некоторые коэффициенты, которые в общем случае находят из условия минимума энергии вариационным методом.

Первый член уравнения (IV.1) представляет собой волновую функцию Гайтлера — Лондона, описывающую ковалентную связь (без асимметрии электронной плотности), второй и третий относятся к ионным состояниям. Второй член отвечает электронной структуре A^-B^+ , когда электрон отрывается от атома В и целиком переносится на атом А, третий — структуре A^+B^- , когда электрон, наоборот, отрывается от атома А и переносится на атом В. Если $c_2 > c_3$, то результатом является перенос заряда на атом А, который, следовательно, более электроотрицательный, если же $c_3 < c_2$, то, наоборот, атом В более электроотрицательный и играет роль аниона. В случае $c_2 = c_3$ переноса заряда нет (молекула гомеополярна) и ЭО атомов А и В равны. Процесс переноса заряда, описываемый структурой A^-B^+ , требует затраты энергии $I_B - F_A$, где I_B — потенциал ионизации атома В, а F_A — сродство к электрону атома А, процесс переноса заряда A^+B^- требует соответственно энергии $I_A - F_B$. Для выполнения условия $c_2 = c_3$ (ЭО атомов равны) следует ожидать очевидного равенства

$$I_B - F_A = I_A - F_B,$$

или

$$I_A + F_A = I_B + F_B. \quad (IV.2)$$

Отсюда получается естественное определение ЭО (в расчете на один электрон)

$$\chi = \frac{1}{2}(I + F). \quad (IV.3)$$

Выражение (IV.3) явилось основой новой, малликеновской, шкалы ЭО, которая оказалась пропорциональной термохимической шкале Полинга. Малликеновская система ЭО длительное время использовалась наряду с другими чисто эмпирическими шкалами. Лишь в начале 60-х годов исследования, начатые Малликеном, получили продолжение в независимых работах Ицковского и Мэргрива [7] и Йоргенсена [8]. Эти авторы эмпирически показали, что в пределах одной электронной подоболочки атома (с одним и тем же орбитальным квантовым числом l) энергия, требуемая на ионизацию, может быть точно передана степенным рядом

$$\Delta E(n) = an + bn^2 + cn^3 + dn^4 + \dots, \quad (IV.4)$$

где n — число удаленных электронов, a, b, c и т. д. — эмпирические параметры. Достаточно хорошим приближением является парабола

$$\Delta E(n) = an + bn^2. \quad (IV.5)$$

На рис. 49 показана парабола энергии атома водорода как функция заселенности n его $1s$ -орбитали.

В свободном атоме число электронов в данной подоболочке n может быть, конечно, только целым. Имея в виду применение (IV.5) к проблемам молекулярной (кристаллической) электронной структуры, предположим, вслед за указанными авторами, что $\Delta E(n)$ есть непрерывная и дифференцируемая функция n . Тогда логично определить ЭО как производную энергии атома по его заряду (числу электронов в валентной оболочке)

$$\chi(n) = \frac{d\Delta E(n)}{dn} = a + 2bn. \quad (IV.6)$$

Таким образом, ЭО оказывается линейной функцией заселенности орбитали n , как показывает рис. 49 на примере атома водорода.

Для определения эмпирических констант в уравнении (IV.5) достаточно рассмотреть энергию одной валентной АО, которая является свободной при $n = 0$, однократно заполненной при $n = 1$ и полностью занятой при $n = 2$. Произвольно выбирая энергетическую шкалу, запишем для энергий соответствующих состояний атома

$$E(0) = 0; \quad E(1) = I; \quad E(2) = I + F.$$

Отсюда легко найти

$$a = \frac{1}{2}(3I - F); \quad b = \frac{1}{2}(F - I). \quad (IV.7)$$

Тогда

$$\Delta E(n) = \frac{1}{2}(3I - F)n + \frac{1}{2}(F - I)n^2 \quad (IV.5')$$

и

$$\chi(n) = \frac{d\Delta E(n)}{dn} = \frac{1}{2}(3I - F) + (F - I)n. \quad (IV.8)$$

Следовательно:

$$\chi(0) = \frac{1}{2}(3I - F); \quad \chi(1) = \frac{1}{2}(I + F); \quad \chi(2) = \frac{1}{2}(3F - I). \quad (IV.9)$$

Из уравнений (IV.6) и (IV.9) очевидно, что ЭО — не константа, а функция состояния ионизации атома в молекуле (кристалле).

Уравнение (IV.5) может быть переписано и в терминах эффективных зарядов атомов $z\varepsilon$ (z — формальный ионный заряд (валентность), ε — степень ионности), благодаря очевидному соотношению $^1 n = 1 - z\varepsilon$:

$$\Delta E(z\varepsilon) = a'z\varepsilon + b'(z\varepsilon)^2. \quad (IV.5'')$$

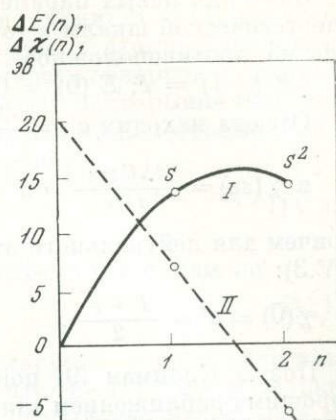


Рис. 49. Энергия (I) и электроотрицательность (II) атома водорода как функция заселенности n его $1s$ -орбитали

¹ При $z\varepsilon = -1$ (анион) валентная орбиталь полностью занята ($n = 2$), а при $z\varepsilon = +1$ (катион) — полностью свободна ($n = 0$).

Значения новых параметров a' и b' удобно определить, переместив нуль энергетической шкалы в точку $z\varepsilon = 0$ (т. е. $n = 1$) и изменив ее направление на противоположное, так как знаки n и $z\varepsilon$ противоположны. Тогда

$$\Delta E (+1) = I; E(0) = 0; E(-1) = -F.$$

$$\text{Отсюда находим } a' = \frac{I+F}{2}, b' = \frac{I-F}{2}$$

$$\text{и } \chi(z\varepsilon) = \frac{d\Delta E(z\varepsilon)}{d(z\varepsilon)} = a' + 2b'z\varepsilon = \frac{I+F}{2} + (I-F)z\varepsilon, \quad (\text{IV.6}')$$

причем для нейтрального атома ($z\varepsilon = 0$) χ вновь совпадает с ЭО Малликена (IV.3):

$$\chi(0) = a' = \frac{I+F}{2}.$$

Позже Клопман [9] показал на основе теории атомных спектров, что хорошим приближением для энергии атома в зависимости от числа электронов является выражение

$$\Delta E = \sum_i I_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^+ \delta_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^- (1 - \delta_{ij}), \quad (\text{IV.10})$$

где I_i — энергия электрона на орбитали рассматриваемой подоболочки в поле атомного остова и при отсутствии взаимодействия с другими электронами той же оболочки, I_{ij}^+ — энергия взаимодействия электронов i и j с одинаковыми спинами, J_{ij}^- — энергия взаимодействия электронов i и j с противоположными спинами, δ_{ij} — символ Кронекера (равный 1, если i и j имеют одинаковые спины, и 0, если их спины противоположны). Если электроны принадлежат одной и той же орбитали, то их спины противоположны, и уравнение (IV.10) упрощается

$$\Delta E = \sum_i I_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^-,$$

или

$$\Delta E = nI + \frac{1}{2} n(n-1)J^-. \quad (\text{IV.10}')$$

Отсюда для ЭО находим

$$\chi = \frac{d\Delta E(n)}{dn} = I - \frac{1}{2} J^- + nJ^-. \quad (\text{IV.11})$$

Полагая $a = I - J^-/2$ и $b = J^-/2$, получим

$$\Delta E(n) = an + bn^2,$$

что совпадает с уравнением (IV.5).

По приведенному выше определению I — потенциал ионизации, а для отталкивания электронов хорошим приближением является следующее: $J^- = F - I$ (см. подробно ниже). Тогда $a = I - J^-/2 = 1/2(3I - F)$ и $b = J^-/2 = (F - I)/2$, что точно соответствует (IV.7) и, следовательно, для $\chi(n)$ результат аналогичен (IV.8).

ЭО, определенная уравнением (IV.6'), должна рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной АО (производная энергия орбитали по заряду атома). Хинце и Джаффе [10] назвали χ орбитальной электроотрицательностью. Этот термин стал сейчас, по-видимому, общепринятым в новой квантово-химической трактовке ЭО.

Предположения о непрерывном изменении заселенности валентной АО от 0 до 2 и о непрерывности и дифференцируемости функции $\Delta E(n)$ являются серьезными допущениями теории орбитальных ЭО, основанной на анализе электронной и энергетической структуры отдельного свободного атома. Не-

давно в работе [11] была дана квантово-термодинамическая формализация понятия ЭО, отчасти устраняющая эти трудности теории. В этой трактовке с самого начала рассматривается не отдельный атом, а атомный ансамбль, все термодинамические свойства которого, в частности, энергия E и число электронов n (количество компонента), можно считать непрерывно изменяющимися величинами. Затем определяется электрохимический потенциал μ как частная производная E по n при постоянной энтропии

$$\mu = - \left[\frac{\partial E(n)}{\partial n} \right]_S, \quad (\text{IV.12})$$

а ЭО — как отрицательное значение электрохимического потенциала

$$\chi(n) = -\mu. \quad (\text{IV.13})$$

Качественно это определение ЭО хорошо согласуется с эвристическими описаниями этого понятия, которые были даны раньше [1]. Отрицательные значения электрохимического потенциала, т. е. стремление электронов покинуть свой атом, есть, очевидно, характеристика способности атома удерживать (притягивать) электроны. Более того, равенство электрохимических потенциалов компонента (электронов) в двух различных фазах (например, двух ансамблях различных атомов) соответствует отсутствию потока этого компонента между «фазами». По аналогии, равенство ЭО двух атомов подразумевает, что нет перехода электронного заряда от одного из них к другому. Это рассуждение естественным путем ведет к принципу выравнивания ЭО, который подробно будет рассмотрен несколько позднее (раздел 4).

3. ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ. ЗНАЧЕНИЯ ОРБИТАЛЬНЫХ ЭО

Еще Р. Малликен указал [6], что в уравнении (IV.3) потенциал ионизации I и сродство к электрону F не есть значения этих свойств для свободных атомов в их стационарных состояниях, а поскольку ЭО — свойство атома, участвующего в химической связи (в молекуле или кристалле), то это должны быть характеристики так называемых «валентных состояний» атомов — IV и FV :

$$\chi = \frac{1}{2}(IV + FV). \quad (\text{IV.3}')$$

Валентное состояние (ВС) атома — это синоним понятия «атом в молекуле». Оно не совпадает с каким-либо стационарным состоянием атома и в то же время не является вообще определенным спектроскопическим состоянием, а представляет собой статистическое среднее ряда стационарных состояний атома, выбранное таким образом, чтобы по возможности наиболее близко передать все взаимодействия валентных электронов атома, который является составной частью молекулы или кристалла [12]. Так, например, чтобы перевести атом углерода С с электронной конфигурацией $2s^2 2p^2$ в ВС, соответствующее тетраэдрической гибридизации sp^3 , следует произвести несколько последовательных операций: 1) возбуждение с переходом $2s$ -электрона в $2p$ -оболочку $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s 2p^3$; 2) тетраэдрическую гибридизацию типа sp^3 ; 3) разупорядочение спинов всех валентных электронов, так как в валентной оболочке «атома в молекуле» с равной вероятностью присутствуют спины обоих направлений (спины скомпенсированы). Энергия, затрачиваемая на сумму всех этих процессов, называется энергией валентного состояния (E_V). Для атома С в sp^3 -состоянии $E_V = 162$ ккал, причем только первый этап требует затраты 96 ккал.

В результате перехода к ВС потенциалы ионизации и сродство к электрону принимают новые значения — IV и FV , которые могут очень значительно

отличаться от соответствующих характеристик основного состояния. Так, для С (sp^3) $I^V = 337$ и $F^V = 31$ ккал (ср. с $I = 260$ и $F = 8$ ккал для основного состояния).

Природу различия между I и I^V удобно продемонстрировать на более простом примере атома Cl. Ионизация наблюдаемого основного состояния Cl с конфигурацией в валентной оболочке $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z$ с одним неспаренным электроном на p_z -орбитали соответствует, по правилу Гунда, переходу к конфигурации $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z$ с двумя неспаренными электронами (на p_y и p_z -орбиталях) и требует затраты энергии $I = 13,0$ эв = 300 ккал. Ионизация валентного состояния соответствует переходу $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z \rightarrow 3s^2 3p_x^2 3p_y^2$ к остову Cl^+ со всеми спаренными электронами, что требует заметно большей затраты энергии $I^V = 15,03$ эв = 346 ккал.

На примере С (sp^3) мы видели, что E_V может достигать очень значительной величины, сравнимой по порядку с I^V и энергиями химической связи: в этом частном случае она составляет примерно половину I^V , почти равна теплоте сублимации графита (171 ккал) и приблизительно в 1,5 раза превышает энергию связи С — Н в метане CH_4 (103 ккал). Ясно, что такие затраты энергии на возбуждение ВС в реальном процессе образования химической связи маловероятны. Есть серьезные аргументы в пользу того, что «нет необходимости сообщать системе энергию перехода в валентное состояние» [12], так как перестройка валентной электронной оболочки атомов происходит (адиабатически) в результате их взаимного влияния друг на друга при постепенном сближении их от бесконечного удаления до равновесного межъядерного расстояния. Поэтому энергии валентных состояний сами по себе не участвуют в каких-либо термохимических циклах, описывающих последовательные этапы «затраты или прибыли» энергии при образовании химической связи. Однако знание величин E_V полезно, так как они являются приближенной мерой легкости образования того или иного ВС, если возникает задача выбора из нескольких возможных ВС данного элемента при конкретной конфигурации связей. Еще более существенно значение величин I^V и F^V , так как последние служат, как мы видели, мерой электроотрицательных свойств атома в определенном ВС.

Методы расчета E_V , I^V и F^V были разработаны в трудах Малликена [6], Ван Флека [13], Моффита [14], и затем использовались многими их последователями [10, 15—25]. Табл. IV.1 дает сводку некоторых результатов Хинце и Джаффе [10, 17—19] по расчетам I^V , F^V и $\chi = (I^V + F^V)/2$. Последняя величина для удобства сравнения приведена к шкале Л. Полинга по эмпирическому соотношению $\chi^II = 0,336 (\chi - 0,615)$, где χ^II — ЭО в шкале Полинга, а χ выражены в эв. В этой таблице большинству элементов соответствует несколько значений ЭО, в зависимости от ВС или типа АО, участвующей в образовании связи.

Для некоторых обычных валентных конфигураций используются малликеновские обозначения гибридизации: sp — di (линейная), sp^2 — tr (тригональная), sp^3 — te (тетраэдрическая). Выбор между различными ВС и ЭО одного и того же элемента в значительной степени облегчается геометрией связей, которые он образует, благодаря соотношениям, приведенным в табл. IV.2.

Для гибридной орбитали χ вычисляется как средняя из χ отдельных АО. Например, для sp^3 -гибридизации

$$\chi_{sp^3} = \frac{1}{4} (\chi_s + 3\chi_p).$$

Из табл. IV.1 можно видеть, что ЭО сильно зависит от типа АО (s , p или d), ее симметрии (σ или π) и характера гибридизации. На рис. 50 показана χ атома углерода как функция p -характера гибридной орбитали.

Т а б л и ц а IV.1

Потенциалы ионизации и сродство к электрону валентных состояний некоторых элементов (эв)

Элемент	Гибри- дизация	Тип орби- тали	I^V	F^V	χ^{II}	Эле- мент	Гибриди- зация	Тип орби- тали	I^V	F^V	χ^{II}
H	s^*	s	13,60	0,75	2,21	Na	s^*	s	5,14	0,47	0,74
Li	s^*	s	5,39	0,82	0,84		p	p	3,04	0,09	0,32
	p	p	3,54	0,56	0,47	Mg	sp	s	8,95	2,80	2,77
Be	sp	σ	9,92	3,18	2,15			p	4,52	0,06	0,56
		π	5,96	0,41	0,82		$didi^*$	σ	7,10	1,08	1,17
	$didi^*$	σ	8,58	0,99	1,40		$dip\pi$	σ	7,30	0,78	1,15
	$dip\pi$	di	8,02	0,92	1,29			π	5,09	0,03	0,65
		π	6,04	0,43	0,88		$tete$	σ	6,28	0,32	0,90
	$tete$	σ	7,18	0,51	1,09	Al	spp	s	12,27	4,92	2,69
B	spp	s	14,91	5,70	3,25			p	6,47	1,37	1,11
		p	8,42	0,32	1,26		$didi\pi$	σ	9,91	9,61	1,90
	$trtrtr^*$	σ	11,29	1,38	1,93			π	6,36	1,45	1,11
	$trtr\pi$	σ	10,97	1,87	1,96		$trtrtr^*$	σ	8,83	2,11	2,64
		π	8,33	1,42	1,44		$tetete^*$	σ	8,17	2,58	1,59
	$tetete$	σ	10,43	1,53	1,81	Si	$sppp$	s	17,31	6,94	3,88
C	$sppp$	s	21,01	8,01	4,84			p	9,19	2,82	1,82
		p	11,27	0,37	1,75		$didi\pi\pi^*$	σ	14,06	4,07	2,85
	$didi\pi\pi$	σ	17,42	3,34	3,29			π	9,18	2,20	1,71
		π	11,19	0,10	1,69		$tetete^*$	σ	11,82	2,78	2,25
	$trtrtr\pi$	σ	15,62	1,95	2,75	P	s^2ppp^*	σ	10,73	1,42	1,84
		π	11,16	0,03	1,68		sp^2pp	s	20,20	8,48	4,62
	$tetete^*$	σ	14,61	1,34	2,48			p	12,49	1,98	2,23
N	s^2ppp^*	p	13,94	0,84	2,28		te^2tete	σ	14,57	3,24	2,79
	$di^2dip\pi$	σ	23,91	7,45	5,07	S	$s^2p^2pp^*$	p	12,39	2,38	2,28
		π	14,18	1,66	2,46		sp^2p^2p	s	20,08	11,54	5,12
	$didi\pi^2\pi$	σ	22,10	6,84	4,67			p	13,32	3,50	2,63
		π	14,11	2,14	2,53		$didi\pi^2\pi^2$	σ	17,42	6,80	3,87
	$tr^2trtr\pi$	σ	20,60	5,14	4,13		$te^2te^2tete^*$	σ	15,50	4,77	3,21
		π	14,92	1,78	2,47	Cl	$s^2p^2p^2p^*$	p	15,03	3,73	2,95
	$trtrtr\pi^2$	σ	19,72	4,92	3,94		$sp^2p^2p^2$	s	24,02	14,45	6,26
	te^2tete	σ	18,93	4,15	3,68	K	s^*	s	4,34	1,46	0,77
O	$s^2p^2pp^*$	p	17,28	2,01	3,04		p	p	2,73	0,77	0,38
	sp^2p^2p	s	36,07	18,44	8,98	Ca	sp	s	7,09	2,26	1,36
		p	18,53	3,40	3,49			p	3,96	-0,24	0,42
	$di^2di\pi^2\pi$	σ	30,17	10,23	6,60		$didi^*$	σ	5,76	1,02	0,93
		π	17,91	2,71	3,26		$dip\pi$	σ	5,73	0,42	0,83
	$didi\pi^2\pi^2$	σ	28,71	9,51	6,23			π	4,16	-0,38	0,43
	$tr^2tr^2tr\pi$	σ	26,65	7,49	5,54		$tete$	σ	5,01	-0,04	0,63
		π	17,40	2,47	3,19	Sc	sp^2	σ	9,68	7,36	2,66
	$tr^2trtr\pi^2$	σ	26,14	7,32	5,43		dp^2	σ	7,21	4,03	1,68
	te^2te^2tete	σ	24,39	6,11	5,93	Ga	spp	s	14,58	5,57	3,18
F	$s^2p^2p^2p^*$	p	20,86	3,50	3,90			p	6,75	1,78	1,22
	$sp^2p^2p^2$	s	38,24	24,37	10,31						

Т а б л и ц а IV.1 (окончание)

Элемент	Гибридизация	Тип орбитали	IV	FV	χII	Элемент	Гибридизация	Тип орбитали	IV	FV	χII
Ge	<i>trtrtr</i>	σ	9,76	2,28	1,82	In	<i>spp</i>	<i>s</i>	12,60	5,83	2,88
	<i>tetete*</i>	σ	9,22	4,02	2,02		<i>p</i>	6,19	0,52	0,92	
	<i>sppp</i>	<i>s</i>	18,57	6,86	4,06		<i>trtrtr</i>	σ	8,68	1,89	1,57
		<i>p</i>	9,43	4,26	2,09		<i>tetete*</i>	σ	8,10	2,08	1,50
As	<i>didipπ</i>	σ	14,21	5,35	3,08	Sn	<i>s²pp*</i>	<i>p</i>	6,94	0,87	1,10
		<i>π</i>	8,89	4,14	1,98		<i>didip²</i>	σ	12,81	6,35	3,01
	<i>tetete*</i>	σ	11,48	4,66	2,50		<i>di²dip²</i>	σ	13,04	4,40	2,72
	<i>s²ppp*</i>	<i>p</i>	9,36	1,33	1,59		<i>te²tete</i>	σ	11,57	6,16	1,77
	<i>sp²pp</i>	<i>s</i>	16,22	7,92	3,84		<i>sppp</i>	<i>s</i>	16,16	7,72	3,80
		<i>p</i>	12,16	3,38	2,40		<i>p</i>	8,32	5,33	2,08	
Se	<i>trtrtrπ²</i>	σ	13,84	4,53	2,88	Sb	<i>didipπ</i>	σ	12,64	6,15	2,94
	<i>te²tetete</i>	σ	12,80	3,81	2,58		<i>π</i>	8,10	5,00	1,99	
	<i>s²p²pp*</i>	<i>p</i>	11,68	2,52	2,18		<i>tetete*</i>	σ	10,40	5,39	2,44
	<i>sp²p²p</i>	<i>s</i>	20,49	10,36	4,97		<i>s²ppp*</i>	<i>p</i>	8,75	1,18	1,46
		<i>p</i>	14,44	2,04	2,56		<i>sp²pp</i>	<i>s</i>	18,80	7,51	4,22
	<i>di²dip²π</i>	σ	17,29	6,44	3,78		<i>p</i>	11,68	3,62	2,36	
Br		<i>π</i>	13,06	2,28	2,37	Te	<i>trtrtrπ²</i>	σ	14,16	4,58	2,94
	<i>didip²π²</i>	σ	17,94	5,73	3,77		<i>te²tetete</i>	σ	13,16	3,79	2,64
	<i>te²te²tete</i>	σ	15,29	4,24	3,07		<i>s²p²pp*</i>	<i>p</i>	11,04	2,58	2,08
	<i>s²p²p²p</i>	<i>p</i>	13,10	3,70	2,62		<i>sp²p²p</i>	<i>s</i>	20,78	9,09	4,81
	<i>sp²p²p²</i>	<i>s</i>	22,07	14,50	5,94		<i>p</i>	14,80	2,93	2,77	
		<i>s</i>	4,18	0	0,50		<i>di²dip²π</i>	σ	17,12	5,84	3,65
Rb	<i>s*</i>	<i>s</i>	4,18	0	0,50	I	<i>π</i>	12,91	2,76	2,43	
Sr	<i>p</i>	<i>p</i>	2,60	1,84	0,54		<i>σ</i>	18,19	5,61	3,79	
	<i>sp*</i>	<i>s</i>	6,62	2,14	1,26		<i>σ</i>	15,11	4,20	3,04	
	<i>didip*</i>	σ	5,34	0,93	0,85		<i>p</i>	12,67	3,52	2,52	
	<i>dip</i>	σ	5,41	0,15	0,73		<i>s</i>	18,00	13,38	5,06	
		<i>π</i>	3,92	-0,65	0,34						
	<i>tete</i>	σ	4,72	-0,30	0,54						

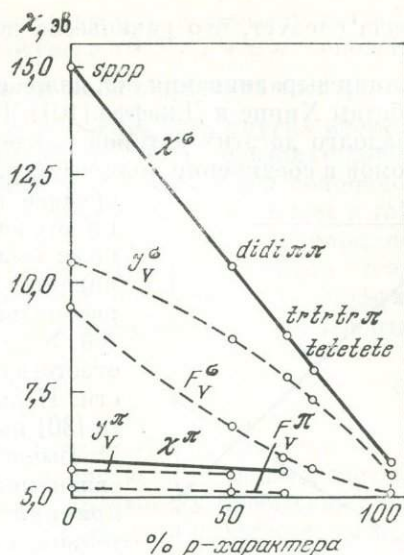
* Типичные валентные конфигурации.

Т а б л и ц а IV.2

Геометрия связей и тип гибридизации АО

Геометрия связей	Типы гибридизации	Геометрия связей	Типы гибридизации
Линейная молекула	<i>sp, dp</i>	Плоский квадрат	<i>dsp², d²p²</i>
Угловая молекула	<i>p², ds, d²</i>	Тригональная пирамида	
Плоский треугольник	<i>sp², dp², d²s, d³</i>	(лиганды в основании)	<i>d²sp, dp³, a³p</i>
Тригональная пирамида (лиганды в основании)	<i>d²p</i>	Тригональная бипирамида	<i>dsp³, d³sp</i>
Тетраэдр	<i>sp³, d³s</i>	Тетрагональная пирамида	<i>d²sp², d⁴s, a⁴p</i>
		Октаэдр	<i>d²sp³</i>

Рис. 50. ЭО углерода как функция p -характера гибридной орбитали. Пунктирные кривые показывают потенциалы ионизации и средство к электрону в валентном состоянии



При принятых в расчете предположениях χ линейно зависит от доли p -характера, весьма сильно для σ -связей и слабо — для π -связей. Кроме того, обращает на себя внимание то, что значения χ (σ) почти в два раза больше, чем χ (π) (для гибридизаций di и tr).

4. ПРИНЦИП ВЫРАВНИВАНИЯ ЭО

Процесс образования двухэлектронной химической связи между двумя атомами (в молекуле или кристалле) можно представить как постепенное перераспределение электронной плотности, включающее и перенос заряда от атома к атому, при их медленном (адиабатическом) сближении от бесконечного до равновесного расстояния (длины связи). Перенос заряда, если он происходит, свидетельствует о неравенстве потенциалов, с которым действует остов одного атома на валентный электрон другого, и наоборот: $V_A \neq V_B$. Очевидно, что процесс переноса прекращается и достигается равновесие, когда потенциалы становятся равными: $V_A = V_B$. По предложению Клопмана [26, 27], молекулярные орбитали (МО), которые занимают электроны в условиях равновесия, могут быть названы эквипотенциальными. Если ЭО рассматривается как потенциал (т. е. $\chi_A \sim V_A$, а $\chi_B \sim V_B$), то отсюда сразу следует вывод о выравнивании ЭО в процессе образования химической связи.

Другое описание этого процесса может быть сделано в терминах энергии. Перенос заряда от А к В (или наоборот) требует затраты энергии $\left(\frac{d\Delta E_A(n_A)}{dn_A}\right) dn_A$ (ионизация атома А) и освобождает энергию $\left(\frac{d\Delta E_B(n_B)}{dn_B}\right) dn_B$ (присоединение заряда к атому В). Равновесие достигается, когда перенос заряда не влечет более изменения энергии, т. е.

$$\frac{d\Delta E_A(n_A)}{dn_A} dn_A + \frac{d\Delta E_B(n_B)}{dn_B} dn_B = 0. \tag{IV.14}$$

Поскольку $dn_A = -dn_B$, то

$$\frac{d\Delta E_A(n_A)}{dn_A} = \frac{d\Delta E_B(n_B)}{dn_B} \tag{IV.15}$$

и вследствие определения (IV.6)

$$\chi_A(n_A) = \chi_B(n_B). \tag{IV.16}$$

Отсюда следует, что равновесие достигается, когда ЭО атомов выравниваются.

Принцип выравнивания ЭО, изложенный здесь по независимым оригинальным работам Хинце и Джаффе [10] и Йоргенсена [8], был впервые сформулирован задолго до этих авторов Сандерсеном [28]. Он предположил, что ЭО всех атомов в соединении должны выравниваться, и предложил рассчитывать среднее геометрическое значение ЭО для оценки степени ионности связи. Несколько позже нами было показано [29], что принцип выравнивания ЭО более логично использовать при рассмотрении отдельных двухэлектронных связей, а не соединения в целом, и предложен соответствующий метод расчета степеней ионности. Недавно это нашло подтверждение в работе [30] на основе метода МО.

Вычисление степени ионности химической связи может быть легко сделано на основе принципа выравнивания ЭО (IV.16). Действительно, с помощью уравнения (IV.6) получаем:

$$b_A + 2c_A n_A = b_B + 2c_B n_B = b_B + 2c_B (2 - n_A). \quad (IV.17)$$

Отсюда ионность связи $\varepsilon = |n_A - 1|$ будет

$$\varepsilon = \left| \frac{b_B - b_A + 2(c_B - c_A)}{2(c_A + c_B)} \right| = \left| \frac{\chi_A - \chi_B}{2(c_A + c_B)} \right|, \quad (IV.18)$$

или, используя (IV.7),

$$\varepsilon = \frac{I_A + F_A - I_B - F_B}{2(I_A - F_A + I_B - F_B)} = \frac{\chi_A - \chi_B}{I_A - F_A + I_B - F_B}. \quad (IV.19)$$

На рис. 51 показан схематически принцип выравнивания ЭО при образовании связи. $\chi(n)$ считаются линейными функциями n , в соответствии с уравнением (IV.6). Точка пересечения прямых χ_A и χ_B дает равновесные значения n_A и n_B и следовательно $\varepsilon = |n_A - 1|$.

Подставляя (IV.19) в (IV.5), получаем для энергии переноса заряда ΔE следующее выражение:

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B = - \frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{2(I_A - F_A + I_B - F_B)}. \quad (IV.20)$$

На этом этапе мы не приводим никаких конкретных вычислений ε и ΔE , так как ниже будет показано, что имеются определенные возможности подойти к более точным приближениям для этих величин.

5. ЭО В МЕТОДЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ЭО и кулоновский интеграл

Попытки теоретически проанализировать концепцию ЭО в рамках наиболее мощного современного квантовохимического метода изучения химической связи — метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) предпринимались давно и неоднократно. Как известно, энергия электронного взаимодействия в этом методе может быть описана с помощью двух основных интегралов (в приближении

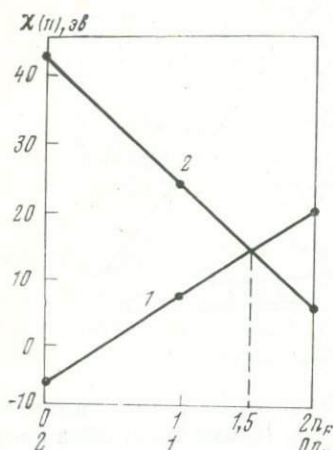


Рис. 51. ЭО атомов А и В (H (1) и F (2) в качестве примера) в связи А—В как функции населенностей n_A и n_B (иллюстрация принципа выравнивания ЭО)

пренебрежения перекрытием) — кулоновского α и резонансного β . Так, Коулсон и Лонге-Хатгинс [31] подметили еще в 1947 г., что кулоновский интеграл $\alpha = \int \varphi_A(1) H \varphi_A^*(1) d\tau$, учитывающий взаимодействие электрона (1) на АО φ_A с остовом собственного атома А и остовами всех других атомов молекулы, близко связан с потенциалом ионизации I_A и, следовательно, с ЭО атома А. Одно из важнейших заключений Малликена в его подробном анализе метода МО ЛКАО для двухатомной молекулы [32], сводилось к тому, что разность кулоновских интегралов ($\alpha_A - \alpha_B$) должна быть пропорциональна соответствующей разности ЭО — ($\chi_A - \chi_B$). Позже возникла тенденция иногда [33, 34] считать ($\alpha_A - \alpha_B$) прямой мерой разности ЭО. Моффитт [35] еще более упростил задачу, предположив для кулоновского интеграла следующее чисто «атомное» приближение

$$\alpha_A = -I_A^V + a^2(I_A^V - F_A^V), \quad (IV.21)$$

где первый член (I_A) оценивает энергию взаимодействия электрона ¹ с остовом собственного атома A^+ , а второй — энергию его взаимодействия (отталкивания) со вторым электроном связи, вероятность пребывания которого в области атома А (т. е. на орбитали φ_A) определяется коэффициентом a^2 . Легко проверить, что для предельных случаев свободного (несвязанного) атома А ($a = 0$) и свободного иона A^- ($a = 1$) интерполяционная формула (IV.21) дает правильное значение одноэлектронных энергий ($-I_A$ и $-F_A$ соответственно). Для случая гомеополарной (ковалентной) молекулы $a = 1/\sqrt{2}$ и формула Моффита (IV.21) переходит в формулу Малликена (IV.3):

$$-\alpha_A = \chi_A = \frac{1}{2}(I_A^V + E_A^V).$$

Позже еще один крупный квантовый химик — Лёвдин [36] пришел к выводу, что разность ЭО может быть близко сопоставлена с разностью кулоновских интегралов в методе МО ЛКАО.

Орбитальные ЭО и степень полноты химических связей

Однако подробный полуэмпирический анализ проблемы ЭО в методе МО ЛКАО был сделан лишь в последние годы [26, 27, 37, 38, 40, 30]. Несмотря на некоторые различия в подходах, в этих относительно независимых ² друг от друга работах были получены в основном идентичные результаты. Дальнейшее изложение в основном опирается на нашу работу [38], в которой было достигнуто значительное упрощение задачи за счет более раннего введения так называемого приближения Малликена (см. ниже) и рассмотрения только связывающей двухэлектронной двухцентровой МО (в работе Хинце [40] рассматриваются одновременно и связывающая и разрыхляющая МО, т. е. полная волновая функция выражается в виде детерминанта, а в работе Хамано [37] анализируется система σ -связей).

Начнем с обычной записи одноэлектронной двухцентровой МО, представленной в виде линейной комбинации двух АО

$$\psi_A(1) = c \varphi_A(1) + \varphi_B(1). \quad (IV.22)$$

Здесь c — коэффициент, который должен быть определен из условия минимума энергии системы и который определяет в свою очередь смещение электронной плотности (если $c \neq 1$) при образовании связи, φ_A и φ_B — волно-

¹ Исходная волновая функция электрона $\psi = a\varphi_A + b\varphi_B$ и, следовательно, электронная плотность $\psi^2 = a^2\varphi_A^2 + 2ab\varphi_A\varphi_B + b^2\varphi_B^2$.

² Если не считать использование результатов [26, 27] в более поздних работах [39, 40].

вые функции АО, участвующих в связи. Электронная плотность (с нормированной функцией (IV.22)) будет

$$\psi^2(1) = \frac{c^2\varphi_A^2 + 2c\varphi_A\varphi_B + \varphi_B^2}{c^2 + 2cS + 1}; \quad (\text{IV.23})$$

здесь $S = \int \varphi_A \varphi_B d\tau$ — интеграл перекрывания ($0 < S < 1$). Наибольшие трудности представляет интерпретация плотности перекрывания $\varphi_A \varphi_B$. По предложению Малликена, весьма часто принимают следующее приближенное представление этой плотности:

$$\varphi_A \varphi_B = \frac{1}{2} S (\varphi_A^2 + \varphi_B^2). \quad (\text{IV.24})$$

В этом приближении одноэлектронная плотность связи в молекуле АВ будет

$$\psi^2(1) = \frac{(c^2 + cS) \varphi_A^2 + (cS + 1) \varphi_B^2}{c^2 + 2cS + 1}. \quad (\text{IV.25})$$

Таким путем достигается разделение молекулярной плотности на чисто атомные вклады. Для ковалентной молекулы $c = 1$ выражение (IV.25) принимает простой вид:

$$\psi^2(1) = \frac{(1+S)\varphi_A^2 + (1+S)\varphi_B^2}{2(1+S)} = \frac{1}{2}\varphi_A^2 + \frac{1}{2}\varphi_B^2, \quad (\text{IV.26})$$

в соответствии с тем, что вклад каждого атома в электронную плотность связи составляет $2 \times \frac{1}{2} = 1$ электрон. В полярной молекуле происходит некоторое смещение электронной плотности от одного атома к другому. Обозначим заряд, который переходит на атом А $+2q$ (заряд на атоме В будет, очевидно, $-2q$).

Тогда

$$\frac{c^2 + cS}{c^2 + 2cS + 1} = \frac{1}{2} + q; \quad \frac{cS + 1}{c^2 + 2cS + 1} = \frac{1}{2} - q$$

и одноэлектронная плотность (IV.25) переписывается в форме

$$\psi^2(1) = \left(\frac{1}{2} + q\right) \varphi_A^2 + \left(\frac{1}{2} - q\right) \varphi_B^2. \quad (\text{IV.27})$$

Найдем теперь энергию двух электронов связи в молекуле АВ:

$$\begin{aligned} E_{AB} &= \int \psi^2(1) H \psi^2(2) d\tau = \int \left[\left(\frac{1}{2} + q\right) \varphi_A^2(1) + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{2} - q\right) \varphi_B^2(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + v_A + v_B + \frac{1}{r_{12}} + v_{AB} \right) \right. \\ &\quad \left. \left[\left(\frac{1}{2} + q\right) \varphi_A^2(2) + \left(\frac{1}{2} - q\right) \varphi_B^2(2) \right] d\tau_1 d\tau_2 = \right. \\ &= -I_A^V - I_B^V - 2q(I_A^V - I_B^V) + V_{AB} + V_A + V_B + 2q(V_B - V_A) + \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{2} + q\right)^2 I_{AA} + \left(\frac{1}{2} - q\right)^2 I_{BB} + \left(\frac{1}{2} - 2q^2\right) I_{AB}. \quad (\text{IV.28}) \right. \end{aligned}$$

Здесь в гамильтониане $H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + v_A + v_B + \frac{1}{r_{12}} + v_{AB}$ первые два члена обозначают операторы кинетической энергии обоих электронов, следующие два — операторы притяжения электронов связи к остовам атомов А⁺ и В⁺ соответственно, последние два члена — операторы кулоновского отталкивания электронов 1 и 2 и остовов соответственно. Кроме того, при окончательных преобразованиях выражения для энергии, кратко и несколь-

ко нестрого записанного в виде (IV.28), введены следующие обозначения отдельных интегралов:

$$1. \int \varphi_A(i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_A \right) \varphi_A^*(i) d\tau_i = -I_A^V;$$

$$\int \varphi_B(i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_B \right) \varphi_B^*(i) d\tau_i = -I_B^V.$$

Если φ — волновая функция валентного электрона атома (в валентном состоянии), то этот интеграл равен просто потенциалу ионизации атома в валентном состоянии I^V ;

$$2. \int \varphi_A(i) v_B \varphi_A^*(i) d\tau_i = V_B; \quad \int \varphi_B(i) v_A \varphi_B^*(i) d\tau_i = V_A$$

— интегралы притяжения к остовам A^+ и B^+ «чужих» электронов;

$$3. \int \varphi_A(1) \varphi_A^*(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_A(2) \varphi_A^*(2) d\tau_1 d\tau_2 = J_{AA};$$

$$\int \varphi_B(1) \varphi_B^*(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_B(2) \varphi_B^*(2) d\tau_1 d\tau_2 = J_{BB}$$

— интегралы отталкивания электронов связи в атомах A и B . Хорошей полуэмпирической оценкой этих интегралов, весьма часто используемой в приближенных квантовохимических расчетах, является разность потенциала ионизации I^V и сродства к электрону F^V валентного состояния атома:

$$4. J_{AA} = I_A^V - F_A^V, \quad J_{BB} = I_B^V - F_B^V;$$

$$\int \varphi_A(1) \varphi_A^*(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_B(2) \varphi_B^*(2) d\tau_1 d\tau_2 = J_{AB}$$

— интеграл отталкивания электронов, находящихся у разных атомов. Учитывая сделанные выше пояснения, перепишем выражение (IV.28) следующим образом:

$$E_{AB} = -I_A^V - I_B^V + V_A + V_B + V_{AB} - 2q(I_A^V - I_B^V) + 2q(V_B - V_A) +$$

$$+ \frac{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V}{4} + q(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) + q^2(I_A^V - F_A^V +$$

$$+ I_B^V - F_B^V) + \left(\frac{1}{2} - 2q^2 \right) J_{AB} = -I_A^V - I_B^V + V_A + V_B + V_{AB} -$$

$$- \frac{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V}{4} + \frac{1}{2} J_{AB} - q(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) +$$

$$+ q^2(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V) + 2q(V_B - V_A) - 2q^2 J_{AB}. \quad (IV.29)$$

Лишь для «межатомных» (собственно молекулярных) интегралов V_B , V_A , V_{AB} , J_{AB} мы не будем пока давать простые полуэмпирические оценки. Однако, замечая, что два последних члена имеют противоположные знаки, и предполагая, что их разность невелика по величине, так что ей можно временно пренебречь, получим приближенно:

$$E_{AB} \simeq -I_A^V - I_B^V + V_A + V_B + V_{AB} + \frac{I_A^V - F_A^V + F_B^V - I_B^V}{4} +$$

$$+ \frac{1}{2} J_{AB} - q(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) + q^2(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V). \quad (IV.30)$$

Теперь, применяя вариационный принцип, получаем условие

$$\frac{dE_{AB}}{dq} = -(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) + 2q(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V) = 0. \quad (IV.31)$$

Отсюда

$$q = \frac{I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V}{2(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V)} \quad (\text{IV.32})$$

и заряды на атомах (которые в этом случае совпадают по абсолютной величине с ионностью связи, поскольку предельно ионный заряд $z = 1$ и $ze = 2q = \epsilon$):

$$\epsilon = |2q_A| = |2q_B| = \frac{I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V} = \frac{2(\chi_A - \chi_B)}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V} \quad (\text{IV.33})$$

Следовательно, формула (IV.33) теории МО ЛКАО соответствует по форме уравнению (IV.19), которое было получено на основе анализа одного лишь валентного состояния атома. Она, однако, отличается от (IV.19) множителем 2 (т. е. дает вдвое больше значения ионностей связи), что обеспечивает более точные результаты, в чем можно убедиться по табл. IV.3. В ней сравниваются теоретические оценки эффективных зарядов (или степеней ионности) по формулам (IV.19) и (IV.33) с некоторыми эмпирическими определениями. Можно констатировать, что согласие (IV.33) и эмпирических оценок вполне удовлетворительное.

Т а б л и ц а IV.3

Рассчитанные и эмпирические степени ионности связи в некоторых бинарных соединениях

Соединение	Рассчитанные ϵ			Эмпирические * ϵ	
	уравнение (IV.19)	уравнение (IV.33)	уравнение (IV.54)	Метод ЯКР	Метод Сцигети
LiF	0,42	0,83	1,00	—	0,87
NaF	0,43	0,85	0,86	—	0,93
NaCl	0,41	0,82	0,97	—	0,74
NaBr	0,40	0,80	1,00	0,91	0,69
NaI	0,38	0,77	0,90	—	0,71
KCl	0,46	0,92	1,00	1,00	0,80
KBr	0,45	0,90	1,00	0,98	0,76
KI	0,44	0,88	0,98	—	0,69
RbCl	0,47	0,94	0,95	0,99	0,84
RbBr	0,46	0,92	1,00	—	0,82
RbI	0,45	0,90	0,95	—	0,89
ClF	0,08	0,16	0,22	0,26	—
BrF	0,12	0,23	0,31	0,33	—
ICl	0,07	0,13	0,14	0,12	—
BrCl	0,03	0,07	0,11	0,11	—
IBr	0,03	0,07	0,04	0,10	—
HCl	0,09	0,18	0,76	0,18	—
HBr	0,06	0,13	0,31	0,12	—

* Об эмпирических методах определения ϵ и эффективных зарядов атомов см. в главе V.

Рассмотрим теперь причину того, почему ионности ϵ , рассчитанные по уравнениям (IV.19) и (IV.33), относятся друг к другу как 1 : 2, хотя способ получения формулы (IV.33) благодаря использованию приближения Малликена как будто возвращает нас к модели невзаимодействующих атомов. На самом деле это не совсем так. Действительно, из (IV.30) получаем для изменения энергии одного из атомов (например, А) в процессе частичной ионизации

(учитывая, что $2q = 1 + n$) такое уравнение

$$\Delta E' = I^V n - \frac{n^2}{4} (I^V - F^V), \quad (IV.34)$$

которое существенно отличается от (IV.5'). Из (IV.34) следует новое соотношение для ЭО:

$$\chi'(n) = \frac{d\Delta E'}{dn} = I^V - \frac{n}{2} (I^V - F^V). \quad (IV.35)$$

Отсюда

$$\chi'(0) = I^V; \quad \chi'(1) = \frac{I^V + F^V}{2}; \quad \chi'(2) = F^V. \quad (IV.36)$$

Итак, $\chi'(n)$ совпадает с $\chi(n)$ (IV.9) только при $n = 1$, а при других значениях n весьма от $\chi(n)$ отличается. $\Delta E'(n)$, наоборот, равно $\Delta E(n)$ при $n = 0$ и $n = 2$, но отличается при $n = 1$:

$$\Delta E'(1) = \frac{3}{4} I^V + \frac{1}{4} F^V, \quad (IV.37)$$

тогда как $\Delta E(1) = I^V$.

Из сравнения атомного (IV.5') и молекулярного (IV.34) приближений и уравнения (IV.37) можно усмотреть физическое существо различий значений ΔE и $\Delta E'$, χ и χ' [30, 42]. Метод МО ЛКАО приводит к заключению о том, что энергия атома в молекуле изменяется по сравнению со свободным атомом еще до его ионизации, т. е. при $n = 1$. Значение $\Delta E'(1)$ (IV.37) отражает то обстоятельство, что каждый из двух электронов связи проводит половину времени на одной из АО (φ_A или φ_B), без корреляции движений между ними, так что на АО возникает дополнительное (по отношению к свободному атому) межэлектронное отталкивание. С другой стороны, в чисто атомном рассмотрении, $\Delta E(1) = I$, что соответствует полной корреляции движений электронов: если первый электрон на φ_A , то второй — на φ_B или наоборот (атомы не взаимодействуют, т. е. разделены друг с другом очень большим расстоянием). Поэтому $\Delta E'(n) \leq \Delta E(n)$, причем знак равенства соблюдается только в случае полностью свободной или полностью занятой АО. Функция $\Delta E'(n)$ недооценивает корреляцию электронных движений на отдельных АО, а функция $\Delta E(n)$ переоценивает ее, так как хотя эти движения не независимы друг от друга целиком, но корреляция их тем не менее не полная, а лишь частичная. Поэтому правильная функция изменения энергии атома в молекуле в зависимости от числа заполнения электронами его валентной АО должна быть промежуточной между $\Delta E(n)$ и $\Delta E'(n)$. Еще более важны, однако, для теоретического вычисления степени ионности связи ϵ другие собственно молекулярные энергетические эффекты, о которых пойдет речь ниже.

Ионная добавка к энергии связи

Определим энергию «ионно-ковалентного резонанса» (ионную добавку к энергии связи) Δ в соответствии со схемой Л. Полинга (см. уравнения I.44—I.46).

Рассчитаем энергии ковалентных молекул E_{B_2} и E_{A_2} и их полусумму $\frac{1}{2}(E_{A_2} + E_{B_2})$ с помощью квазиклассического разложения электронной плотности (IV.25) для ковалентной молекулы

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} (E_{A_2} + E_{B_2}) = -I_A^V - I_B^V + \frac{I_A^V - I_A^V + I_B^V - I_B^V}{4} + \\ &+ \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB}) + V'_B + V'_A + \frac{1}{4} (J_{AA} + J_{BB}) \simeq \\ &\simeq -I_A^V - I_B^V + \frac{I_A^V - I_A^V + I_B^V - I_B^V}{4} + V_{AB} + V_A + V_B + \frac{1}{2} J_{AB}. \end{aligned} \quad (IV.38)$$

При переходе к приближенному варианту (IV.38) были использованы следующие приближенные соотношения

$$V_A + V_B \simeq V'_A + V'_B; \quad \frac{1}{2} J_{AB} \simeq \frac{1}{4} (J_{AA} + J_{BB}); \quad (IV.39)$$

$$V_{AB} \simeq \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB}); \quad \frac{1}{R_{AB}} \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{AA}} + \frac{1}{R_{BB}} \right). \quad (IV.40)$$

Беря теперь E_{AB} из (IV.30) и предполагая, что валентные состояния атомов в молекуле AB и «молекулах сравнения» A_2 и B_2 одинаковы, получим

$$\begin{aligned} \Delta &= E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{A_2} + E_{B_2}) = -q (I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) + \\ &+ q^2 (I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V) = \frac{(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V)^2}{2 (I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V)} + \\ &+ \frac{(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V)^2}{4 (I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V)} = \\ &= - \frac{1}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V} \left(\frac{I_A^V + F_A^V}{2} - \frac{I_B^V + F_B^V}{2} \right)^2 = \\ &= - \frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V}. \end{aligned} \quad (IV.41)$$

В табл. IV.4 приводится сравнение экспериментальных значений энергии Δ с вычисленными по формуле (IV.41) и оценкой с помощью ЭО (I.44) для ряда двухатомных молекул типа AB.

Как видно из таблицы, формула (IV.41) дала очень близкое согласие с опытом (причем значительно лучшее, чем эмпирическая формула Полинга (I.44) для щелочных галогенидов и смешанных галогенидов. Однако для галогеноводородов положение обратное.

Эти результаты позволяют сделать ряд выводов. Во-первых, формула (IV.41) имеет замечательное сходство с эмпирическим уравнением (I.44), так как в скобках находится не что иное, как разность ЭО Малликена (IV.3'). Однако, как показывает эта формула, Δ не может быть с достаточной строгостью представлена просто в виде квадрата разностей ЭО, так как множитель перед скобкой в (IV.41) изменяется от одной пары элементов к другой (т. е. от связи к связи). Тем не менее это уравнение приближенно оправдывает пропорциональность между ЭО Полинга и Малликена: $\chi^{\text{II}} \simeq a\chi$. Как нашли Притчард и Скиннер [43] и как следует из эмпирической связи, установленной Хинце и Джаффе [10] (см. выше в разделе 3), коэффициент пропорциональности a близок к $1/3$. В формуле (IV.41)

$$a = \frac{1}{\sqrt{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V}},$$

I и F (в эв) изменяются от $1/3$ до $1/5$ для разных сочетаний элементов A и B.

Теперь нужно объяснить расхождение $\Delta_{\text{выч}}$ (IV.41) и $\Delta_{\text{эмп}}$ в случае галогеноводородов.

По нашему мнению [38], дело заключается в значительной модификации электронной оболочки водорода в различных его соединениях и недействительности в этих случаях приближений, использованных при выводе уравнения (IV.41). Это подтверждается также тем, что для гидридов ме-

Т а б л и ц а IV.4

Вычисленные и экспериментальные значения энергии Δ (ккал/моль)

Соединение	$\Delta_{\text{эксп}}$	$\Delta_{\text{выч}}$		Соединение	$\Delta_{\text{эксп}}$	$\Delta_{\text{выч}}$	
		по (IV.41)	по (I.44)			по (IV.41)	по (I.44)
LiF	105,4	85	207	KI	53,0	55	59
NaF	86,3	91	221	RbI	54,0	57	59
KF	92,7	102	236	CsI	60,7	64	66
RbF	89,3	104	236	TlF	85 \pm 5	70	144
CsF	90,5	110	251	TlCl	52 \pm 1	46	67
LiCl	71,2	57	92	TlBr	48 \pm 5	37	52
NaCl	60,8	66	101	TlI	40 \pm 3	28	33
KCl	66,7	72	111	IF	29,2	16	59
RbCl	75,8	74	111	BrF	13,0	11	33
CsCl	74,0	80	122	ClF	11,2	9	23
LiBr	64,5	50	74	ICl	3,5	2	8
NaBr	56,2	54	83	IBr	1,4	1	4
KBr	62,0	64	92	BrCl	0,2	1	1
RbBr	63,6	67	92	HF	64,2	19	83
CsBr	71,6	73	101	HCl	22,0	5	19
LiI	53,0	42	45	HBr	12,3	2	11
NaI	44,0	46	52	HI	1,0	1	2

таллов энергия Δ не может вообще быть определена с помощью уравнения (I.44), и Полингу пришлось прибегнуть к новому постулату о среднем геометрическом (вместо среднеарифметического) для расчета ковалентного вклада E_k в энергию связи [1].

Уточнение формулы для расчета степени полноты ординарной связи. Некоторые другие соотношения

Приближения, положенные в основу вывода уравнения (IV.33), хотя и приводят к разумному согласию с опытом, тем не менее еще настолько грубы, что остается много возможностей попытаться рассмотреть задачу более точно.

Отказываясь от упрощений, сделанных при переходе от (IV.29) к (IV.30), получим для ионности связи, вместо (IV.33):

$$\varepsilon = 2 \frac{(\chi_A - \chi_B) - (V_B - V_A)}{(I_A^V - I_A^V + I_B^V - I_B^V) - 2J_{AB}} \quad (\text{IV.42})$$

Это уравнение Хинце [40]. Оценка интегралов V_A , V_B и J_{AB} может быть сделана на основе весьма распространенного приближения «точечных зарядов» (заряды электронов связи и ионных остовов A^+ и B^+ считают сосредоточенными в позициях ядер):

$$V_A \simeq V_B \simeq -\frac{e^2}{R_{AB}}; \quad J_{AB} \simeq V_{AB} \simeq \frac{e^2}{R_{AB}}; \quad (\text{IV.43})$$

R_{AB} — равновесное межъядерное расстояние.

Тогда уравнение (IV.42) переписывается в виде:

$$\varepsilon = 2 \frac{\chi_A - \chi_B}{I_A^V - I_A^V + I_B^V - I_B^V - \frac{2}{R_{AB}}} \quad (\text{IV.44})$$

Непосредственным расчетом можно показать, однако, что уравнение (IV.44) менее удовлетворительно, чем (IV.41), так как оно дает слишком большие значения для ионности связи ε .

Для того чтобы выяснить соотношения между различными выражениями для ε , перейдем от одноэлектронных плотностей типа (IV.27), использованных ранее, непосредственно к двухэлектронным плотностям

$$\psi_{AB}^2(1, 2) = (1 + z\varepsilon) \phi_A^2 + (1 - z\varepsilon) \phi_B^2; \quad (\text{IV.45})$$

здесь z — формальный заряд и, следовательно, $z\varepsilon$ — эффективный заряд атома в молекуле. Для ковалентной молекулы $z\varepsilon = 0$ и с плотностью типа (IV.45) получим следующее выражение для энергии

$$E_{AB} = -I_A - I_B + V_A + V_B + V_{AB} + J_{AB}. \quad (\text{IV.46})$$

Энергию связи можно получить вычитанием из (IV.46) энергий валентных электронов в свободных атомах, т. е. потенциалов их ионизации (с отрицательным знаком);

$$E_{св} = E_{AB} + I_A + I_B = V_A + V_B + V_{AB} + J_{AB}. \quad (\text{IV.47})$$

Поскольку, квазиклассическое разложение электронной плотности молекулы на чисто атомно-ионные вклады типа (IV.27) или (IV.45) не дает в принципе оценки энергии связи ковалентной молекулы, то

$$V_A + V_B + V_{AB} + J_{AB} = 0. \quad (\text{IV.48})$$

Это не что иное, как известное предположение Попла [44], использованное позже Клопманом [26]. Оно является следствием модели точечных зарядов (т. е. предположения о полном экранировании ядерных зарядов всеми электронами, принадлежащими атому) с простыми электростатическими оценками отдельных взаимодействий (IV.43).

Сравнение уравнений (IV.47) и (IV.38) приводит к равенству:

$$\frac{1}{2} J_{AB} \simeq \frac{I_A^V - I_A^V + I_B^V - I_B^V}{4}. \quad (\text{IV.49})$$

(IV.49) соответствует часто используемому в приближенных вычислениях предположению о том, что отталкивание электронов, находящихся у разных атомов, приблизительно равно полусумме энергий отталкивания электронов внутри атомов:

$$J_{AB} \simeq \frac{1}{2} [(I_A^V - F_A^V) + (I_B^V - F_B^V)]. \quad (\text{IV.50})$$

Вспоминая сделанные выше замечания о соотношении между χ и χ' , мы можем теперь заключить, что отталкивание электронов в форме $J_{AB} \simeq \frac{e^2}{R_{AB}}$ соответствует полной корреляции движений электронов на отдельных АО, т. е. когда электрон 1 находится на ϕ_A , то электрон 2 — на ϕ_B и наоборот, а отталкивание в форме $\frac{1}{2} [(I_A^V - F_A^V) + (I_B^V - F_B^V)]$ соответствует тому, что оба электрона связи проводят ровно половину времени на каждой из АО, без всякой корреляции движений между ними. Отсюда следует приближенное

соотношение

$$\frac{e^2}{R_{AB}} \simeq \frac{1}{2} [(I_A^V - F_A^V) + (I_B^V - F_B^V)]. \quad (\text{IV.50}')$$

Для полярной молекулы АВ ($z\varepsilon \neq 0$) аналогичным путем получаем с помощью разложения электронной плотности (IV.45):

$$E_{AB} = -I_A - I_B + V_A + V_B + V_{AB} + J_{AB} + z\varepsilon(V_B - V_A) - (z\varepsilon)^2 J_{AB} - \frac{z\varepsilon}{2}(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) + \frac{(z\varepsilon)^2}{2}(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V). \quad (\text{IV.51})$$

Используя предположение Попла (IV.48), находим для энергии связи

$$E_{св} = E_{AB} + I_A + I_B = z\varepsilon(V_B - V_A) - (z\varepsilon)^2 J_{AB} - \frac{z\varepsilon}{2}(I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) + \frac{(z\varepsilon)^2}{2}(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V). \quad (\text{IV.52})$$

Последние два члена в (IV.52) представляют собой сумму изменения энергии атомов А и В в процессе переноса заряда, т. е. ΔE , и, конечно, легко могут быть получены из уравнения (IV.5'').

Нетрудно убедиться в том, что уравнение (IV.51) совпадает с (IV.29), полученным методом МО ЛКАО, в рамках приближенного соотношения (IV.50). Основное различие между ними, таким образом, заключается в способе оценки отталкивания электронов связи, находящихся у разных атомов: в уравнении (IV.51) это отталкивание имеет вид $[1 - (z\varepsilon)^2] J_{AB}$, а в (IV.29) — $\frac{1 - (z\varepsilon)^2}{2} \left(J_{AB} + \frac{I_A^V - I_A^V + I_B^V - I_B^V}{2} \right)$, так что ровно половина этого отталкивания выражена с помощью соотношения (IV.50). Другими словами, часть внутриатомного отталкивания электронов метода МО ЛКАО заменяется в (IV.51) межатомным отталкиванием J_{AB} . Поскольку модель внутриатомного отталкивания не отражает весьма существенной зависимости межэлектронного отталкивания от межатомного расстояния R_{AB} , то более предпочтительным является выражение (IV.51). Именно оно будет в дальнейшем основой всех рассуждений и расчетов.

Варьирование (IV.51) по $z\varepsilon$ (т. е. использование условия $dE/d(z\varepsilon) = 0$) дает следующую формулу для расчета эффективных зарядов:

$$z\varepsilon = \frac{(\chi_A - \chi_B) - (V_B - V_A)}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V - 2J_{AB}}. \quad (\text{IV.53})$$

Пренебрегая далее малой разностью $(V_B - V_A)$ и используя для интеграла J_{AB} приближенную, но более точную, чем (IV.43), функцию¹ $\frac{1}{R_{AB}}(1 - \rho/R_{AB})$, где ρ — показатель отталкивания, имеем

$$z\varepsilon = \frac{\chi_A - \chi_B}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V - \frac{2}{R_{AB}}(1 - \rho/R_{AB})}. \quad (\text{IV.54})$$

Интересно отметить, что уравнение (IV.54) было ранее получено К. Б. Яцимирским [45] другим путем: он представил энергию связи молекулы АВ как сумму эффективного ионного члена $\frac{(z\varepsilon)^2}{R}(1 - \rho/R)$ и изменения энергии атомов ΔE и затем использовал принцип выравнивания ЭО. Здесь существенно подчеркнуть, что принцип выравнивания ЭО, таким образом, оказывается во многом эквивалентным условию минимума полной энергии или энергии связи. К. Б. Яцимирский показал на ряде примеров (галоген-

¹ Обоснование этого приближения см. в разделе 6.

новодороды и смешанные галогениды), что он позволяет с удовлетворительной точностью рассчитать эффективные заряды атомов в соединениях (степень ионности связи). В табл. IV.3 приводятся некоторые результаты расчетов ϵ по формуле (IV.54) для щелочных галогенидов, смешанных галогенидов и галогеноводородов. Значения межатомных расстояний R для кристаллов щелочных галогенидов и для остальных соединений в газовой фазе были взяты из справочников, а для ρ/R была принята приближенная величина $1/10$, общая для всех соединений. Как видно из таблицы, уравнение (IV.54) дает разумное согласие с опытом, хотя для щелочных галогенидов и особенно галогеноводородов значения ϵ слишком велики. Причины этого станут ясны несколько ниже.

Еще раньше Йоргенсен сделал ряд попыток учесть электростатическую энергию взаимодействия эффективных зарядов в молекуле (или кристалле) в рамках принципа выравнивания ЭО [8]. Развитие и пропаганда этого подхода характерны также для ряда работ Феррейры [39, 41, 46, 47]. Стоит подчеркнуть, что уравнение (IV.54) переходит в (IV.19) при $R \rightarrow \infty$, т. е. по существу в приближении невзаимодействующих атомов. Этот переход показывает причину несостоятельности принципа выравнивания ЭО в его первоначальной форме: он не учитывает собственно молекулярных вкладов во взаимодействие атомов в молекуле. Уравнение (IV.50) частично исправляет это положение за счет рассмотрения электростатических (точнее эффективных ионных) взаимодействий в (IV.51).

Из сопоставления выражения (IV.20) с (IV.42) и (IV.54) с очевидностью следует, что первоначальный принцип выравнивания ЭО для расчета степени ионности связи претерпел очень значительную модификацию. Собственно говоря, этот принцип становится хорошим приближением только при больших межатомных расстояниях, т. е. при адиабатическом растяжении молекулы, $R \rightarrow \infty$. Тогда J_{AB} в (IV.53) исчезает и (IV.53) переходит в (IV.20). Поскольку значения ϵ из (IV.20) примерно вдвое меньше, чем из (IV.42), то отсюда следует вывод об уменьшении ионного характера химической связи при увеличении межатомного расстояния по сравнению с равновесным. Этот вывод хорошо согласуется с тем экспериментальным фактом, что практически все молекулы, включая наиболее ионные из них — щелочные галогениды, диссоциируют не на ионы, а на атомы. Это означает, что в процессе увеличения расстояния между атомами в молекуле их собственная электронная плотность возвращается к ним, постепенно уменьшая заряды на атомах, в пределе (при диссоциации) до 0.

6. ГРУППОВЫЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭО. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СВЯЗЕЙ

До сих пор мы рассматривали лишь простейший случай ординарной двух-электронной связи в молекулярной системе типа АВ. Большое значение, конечно, должно иметь развитие этой теории в применении к более сложным, многоатомным молекулам (или отдельным островкам кристаллической структуры). Это направление исследований начали Хинце и др. [48], предложившие способ определения групповых орбитальных ЭО.

Принцип этого метода авторы [48] разъяснили на примере молекул типа $XBeY$, где X и Y — различные лиганды (атомы галогенов). Прежде чем рассматривать свойства отдельной связи $Be - Y$, следует определить орбитальную ЭО группы XBe . Связь $X - Be$ имеет некоторый ионный характер, так что заселенность связывающей АО атома Be $n < 1$. Предполагая, что в молекуле $XBeY$ валентные АО атома Be имеют sp -гибридный характер (молекула линейная), так что в группе XBe атом Be имеет валентную электронную конфигурацию $di_1^{n_1} di_2^1$, заключаем, что орбитальная ЭО группы XBe есть

производная энергий атома Ве с этой валентной электронной структурой по заселенности n_2 орбитали di_2 . Здесь вновь используется предположение о непрерывности энергии атома как функции заселенности АО. Это позволяет построить эмпирические диаграммы, показанные на рис. 52, которые представляют три различные параболы, соответствующие трем способам заполнения электронами одной из гибридных АО при постоянной заселенности другой АО ($di^n di^0 \equiv di^n$, $di^n di^1$, $di^n di^2$, $n = 0, 1, 2$). Интерполяцией между точками $di^n di^0$, $di^n di^1$ и $di^n di^2$ при некотором постоянном n можно теперь получить новую параболу энергии, как показано на рис. 52 пунктиром для случая $n_1 = 1/2$. Наклон этой кривой в точке $di^n di^1$ и есть групповая орбитальная ЭО группы XBe.

Для четырехвалентного углерода в состоянии тетраэдрической гибридизации sp^3 эта процедура графического описания групповой орбитальной ЭО требовала бы построения двадцати энергетических парабол для различных сочетаний заселенности валентных орбиталей. Это очень трудоемкая и громоздкая операция, поэтому Уайтхед и др. сделали попытку найти упрощенный способ оценки групповой ЭО [49]. В табл. IV.5 приведены значения потенциалов ионизации IV и сродство к электрону FV одной из валентных гибридных орбиталей углерода, обозначаемой, например n_4 , в зависимости от заселенности трех остальных гибридных орбиталей n_1, n_2, n_3 и суммарной заселенности $n_0 = n_1 + n_2 + n_3$.

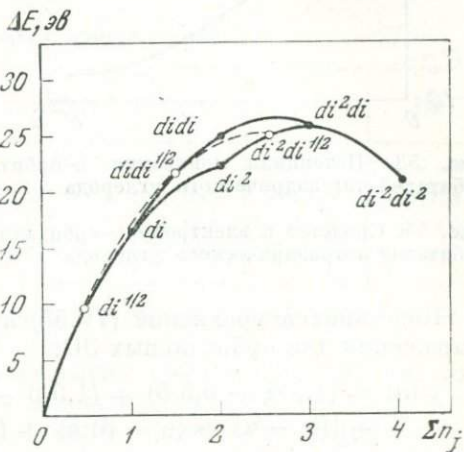


Рис. 52. Различные параболы энергии атома Ве в состоянии sp -гибридизации

Т а б л и ц а IV.5

Энергетические характеристики валентных орбиталей тетраэдрического углерода (эВ)

n_1	n_2	n_3	n_0	$IV(n_4)$	$FV(n_4)$	n_1	n_2	n_3	n_0	$IV(n_4)$	$FV(n_4)$
0	0	0	0	58,47	36,70	2	1	0	3	15,41	1,60
1	0	0	1	41,64	22,69	1	1	2	4	4,57	-4,36
1	1	0	2	26,70	11,38	0	2	2	4	4,83	-3,68
2	0	0	2	27,62	12,18	1	2	2	5	-1,39	-4,78
1	1	1	3	14,61	1,34	2	2	2	6	-2,73	-3,51

Можно видеть, что существуют определенные зависимости IV и FV от n_0 , которые в сглаженном виде представлены на рис. 53 и 54. Они могут быть хорошо аппроксимированы параболлами

$$IV = \alpha + \beta n_0 + \gamma n_0^2; \quad FV = \delta + \epsilon n_0 + \xi n_0^2, \quad (IV.55)$$

где параметры α и т. д. зависят от типа гибридизации для каждого элемента. В табл. IV.6 приведены эти параметры для ряда электроотрицательных элементов в некоторых типичных для них состояниях гибридизации.

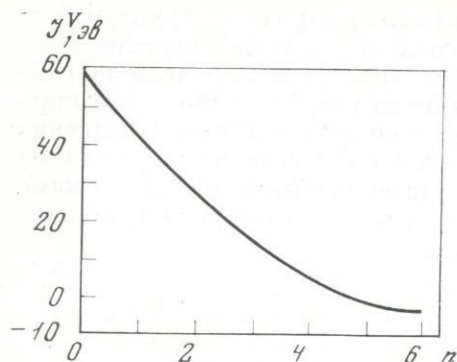


Рис. 53. Потенциал ионизации te -орбитали как функция заселенности n остальных орбиталей тетраэдрического углерода

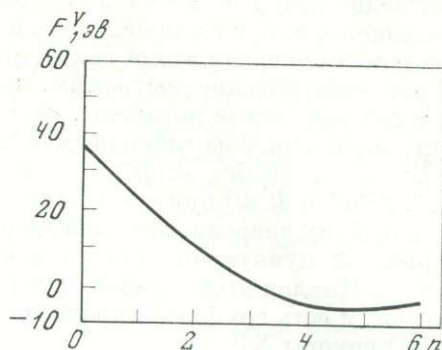


Рис. 54. Сродство к электрону te -орбитали как функция заселенности n остальных орбиталей тетраэдрического углерода

Подстановка уравнений (IV.55) в (IV.8) дает следующие окончательные выражения для орбитальных ЭО:

$$\chi(n) = (1,5\alpha - 0,5\delta) + (1,5\beta - 0,5\varepsilon)n_0 + (1,5\gamma - 0,5\xi)n_0^2 + [\delta - \alpha + (\varepsilon - \beta)n_0 + (\xi - \gamma)n_0^2]n. \quad (\text{IV.56})$$

Уайтхед с сотрудниками [49] развили способ расчета групповых ЭО и ионностей связи в сложных соединениях, основанный на уравнении типа (IV.56) и принципе выравнивания.

Т а б л и ц а IV.6

Параметры уравнений для I^V и F^V ряда элементов

Элемент и ВС	α	β	γ	δ	ε	ξ
C, te	56,067	-17,240	1,029	39,020	-18,245	1,895
C, $trtrtr$ π	56,622	-19,110	1,139	44,465	-20,880	2,169
N te	100,067	-28,174	1,972	64,500	-21,895	1,702
N, $sppp$	48,229	-21,401	1,977	29,017	-19,921	2,902
O, te	120,724	-23,124	0,801	92,759	-23,248	1,184
O, $sppp$	78,883	-26,033	1,853	48,034	-19,444	1,367
Si, te	32,822	-6,779	-0,075	26,566	-8,873	0,315
S, te	109,407	-26,980	1,640	45,930	-7,440	-0,159
S, $sppp$	49,893	-15,385	0,962	28,008	-8,351	-0,064
B, te	34,841	-15,663	1,715	14,157	-6,236	-0,039

П р и м е ч а н и я. В случае валентного состояния $sppp$ параметры вычислялись для орбитали p в зависимости от суммарной заселенности остальных двух p -орбиталей при наличии неподеленной пары электронов на s -орбитали; в случае валентного состояния $trtrtr$ параметры относятся к d -орбитали в зависимости от суммарной заселенности трех σ -орбиталей с sp^2 -гибридизацией (tr).

В табл. IV.7 приведены результаты их расчетов распределения электронной плотности в молекулах некоторых простых гидридов.

В этой таблице n_A обозначает заселенность активной орбитали радикала типа $M^{\nu}N_{\nu-1}$ (ν — валентность атома). Отсюда легко найти заселенность $1s$ -ор-

битали атома водорода из очевидного условия $n_A + n_H = 2$, $n_H = 2 - n_A$ и из условия электронейтральности молекулы заряды на атомах: $z_H = 1 - n_H$, $z_M = -vz_H$.

Эти данные приведены в табл. IV.7. Обращает на себя внимание отрицательный заряд на центральном атоме во всех гидридах, включая CH_4 и SiH_4 , хотя он и невелик в обоих этих случаях. Впрочем расчет Уайтхеда и др. [49] страдает от полного отсутствия учета иных, кроме внутриатомных,

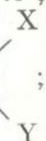
Т а б л и ц а IV.7


Распределение заряда в некоторых простых гидридах

Соединение	n_A	z_H	z_M	Соединение	n_A	z_H	z_M
$HO^A - H$	1,159	+0,159	-0,318	$H_2N^A - H$	1,085	+0,085	-0,255
$HS^A - H$	1,027	+0,027	-0,054	$H_3'^A - H$	1,015	+0,015	-0,060
				$H_3Si^A - H$	1,003	+0,003	-0,012

вкладов в изменение энергии при образовании молекулы, в частности, важных электростатических взаимодействий.

Позднее в работах [50, 51] были определены орбитальные ЭО многих групп (свободных радикалов), играющих важную роль, особенно в органической химии. В этом рассмотрении за основу были приняты уравнения (IV.5',

IV.6') для $\Delta E(n)$ и ЭО. Оказалось, что ЭО групп типа $-W-X-W$  ;

$-W$  Y и т. д. могут быть выражены через энергетические характеристики

составляющих их атомов. Общие уравнения выглядят следующим образом (для ряда специальных случаев):

$$\text{группа } -W-X : \chi = \frac{a'_W b'_X + a'_X b'_W + b'_W b'_X \delta_{WX}}{b'_X + b'_W} ; \quad (IV.57)$$

$$\text{группа } -W \begin{array}{l} X \\ Y \end{array} : \chi = \frac{a'_W b'_X b'_Y + a'_X b'_W b'_Y + a'_Y b'_W b'_X + b'_W b'_X b'_Y \delta_{WXY}}{b'_X b'_Y + b'_W b'_X + b'_W b'_Y} ; \quad (IV.58)$$

$$\text{группа } -W \begin{array}{l} X \\ Y \\ Z \end{array} : \chi = \frac{a'_W b'_X b'_Y b'_Z + a'_X b'_W b'_Y b'_Z + a'_Y b'_W b'_X b'_Z + a'_Z b'_W b'_X b'_Y + b'_W b'_X b'_Y b'_Z \delta_{WXYZ}}{b'_X b'_Y b'_W + b'_X b'_Z b'_W + b'_X b'_Y b'_Z + b'_Y b'_Z b'_W} . \quad (IV.59)$$

Здесь δ — общий заряд радикала ($\delta = 0$ для нейтрального радикала

WXYZ, -1 для аниона WXYZ⁻ и $+1$ для катиона WXYZ⁺). Формулы (IV.58, 59) заметно упрощаются, если лиганды одинаковы, т. е. радикал типа WX_n. Как видно, формулы (IV.57, 58, 59) не учитывают никаких межатомных взаимодействий, в том числе электростатических, и поэтому являются лишь приближенными. Однако, как это отмечает и автор [50, 51], ошибка за счет пренебрежения этими взаимодействиями не очень велика для преимущественно ковалентных связей, которые характерны для изученных в [50, 51] радикалов.

В табл. IV.8 приведены параметры a' и b' уравнения (IV.6') для χ некоторых групп.

Т а б л и ц а IV.8
Параметры орбитальных ЭО некоторых групп (эо)

Группа и гибридизация	a'	b'	Группа и гибридизация	a'	b'
BeH	5,67	4,77	CO ₃ * (te)	13,49	4,28
BeF	7,04	5,28	N ₃ (tr)	13,77	5,26
BeCl } di	6,63	4,54	NO (tr)	14,45	8,56
BeBr	6,40	4,20	(te)	13,26	8,24
BeI	6,29	4,15	NO ₂ (tr)	14,98	5,91
MgH	5,07	4,10	(te)	13,83	5,65
MgF	6,17	4,47	NO ₂ * (te)	14,80	6,02
MgCl } di	5,93	3,93	NCS (tr)	13,04	4,38
MgBr	5,77	3,67	SCN (tr)	12,27	4,29
MgI	5,68	3,63	PO (te, tr)	11,94	7,12
BH ₂	6,82	3,75	PO ₄ * (te)	13,72	3,28
BF ₂	9,31	4,41	SH**	7,52	5,66
BCl ₂ } tr	8,20	3,47	SO (te)	12,63	6,88
BBr ₂	7,68	3,09	SO ₂ (te)	13,80	5,06
BI ₂	7,46	3,03	SO ₄ * (te)	14,32	3,26
CN (di)	12,06	7,47	CLO ₃ * (te)	14,84	3,26
CO (tr)	11,70	7,94	CLO ₄ (te)	15,16	2,78
CH ₃	7,37	3,24	OH***	10,21	7,44
CF ₃	10,90	4,03			
CCl ₃ } te	9,07	9,93			
CBr ₃	8,32	2,53			
CI ₃	8,08	2,48			

* Параметры орбитальной ЭО атома O.

** 3,7% s — характера валентной орбитали атома S.

*** 20% s — характера валентной орбитали атома O.

7. УЧЕТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ВО ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ СВЯЗЕЙ

Способ Яцимирского

Первую попытку учесть молекулярные электростатические взаимодействия в рамках концепции групповых орбитальных ЭО сделал К. Б. Яцимирский [45].

Рассмотрим, вслед за автором, в качестве примера линейную молекулу X^δ-Be^(δ+γ)Y^γ- с распределением эффективных зарядов $-\delta$ и $-\gamma$ на атомах

X и Y соответственно и $\delta + \gamma$ — на атоме Be. Связи Be — X и Be — Y расположены на одной прямой и в их образовании принимают участие две гибридные орбитали атома Be di_1 и di_2 , в которых может разместиться максимально 4 электрона (Be^{2-}). При указанном в формуле распределении зарядов числа заполнения этих орбиталей равны соответственно $(1 - \delta)$ и $(1 - \gamma)$, т. е. $di_1^{1-\delta}$ и $di_2^{1-\gamma}$.

Для энергии пары электронов связи Be — X получаем:

$$E_{Be-X} = b_{Be}(1 - \delta) + c_{Be}(1 - \delta)^2 + b_X(1 + \delta) + c_X(1 + \delta)^2 + \frac{\alpha\delta(\delta + \gamma)}{R_{Be-X}}, \quad (IV.60)$$

где первые члены — изменение энергии атомов Be и X, последний член — электростатическое взаимодействие зарядов.

В этом выражении α играет роль константы Маделунга. Она должна учитывать как притяжение противоположных зарядов на атомах Be и X, так и взаимное отталкивание одноименных зарядов X и Y (δ и γ), которому соответствует приблизительно вдвое большее расстояние, чем длина связи Be—X, и вдвое меньшее произведение предельно ионных зарядов. Поэтому для α получается значение около $3/4$. Из условия минимума энергии получаем определение заряда δ :

$$\delta = \frac{\chi_X - \chi'_{Be} + \alpha\gamma/R_{Be-X}}{-2(c_X + c'_{Be} + \alpha/R_{Be-X})}. \quad (IV.61)$$

Аналогичное рассмотрение связи Be — Y дает для γ :

$$\gamma = \frac{\chi_Y - \chi''_{Be} + \alpha\delta/R_{Be-Y}}{-2(c_Y + c''_{Be} + \alpha/R_{Be-Y})}. \quad (IV.62)$$

В этих уравнениях χ'_{Be} — групповая ЭО орбитали di_1 (Be), зависящая от заполнения электронами орбитали di_2 (в связи Be — Y), а χ''_{Be} — групповая ЭО орбитали di_2 (Be), зависящая от заполнения электронами орбитали di_1 (в связи Be — X).

Групповую орбитальную ЭО атома Be в состоянии гибридизации $didi$ можно найти из энергетических парабол на рис. 52.

Однако этот путь требует довольно трудоемкой процедуры согласования. Поэтому К. Б. Яцимирский предложил более простой, хотя и менее точный способ. Он предположил, что значения групповых ЭО орбиталей Be могут быть найдены из следующих соображений. Если бы орбиталь di_2 была свободной ($\gamma = 1$), то ЭО орбитали di_1 была бы равна $\chi'_{Be} = (I_2 + I_1)/2$ (где I_1 — первый, I_2 — второй потенциалы ионизации), а коэффициент $c'_{Be} = (I_1 - I_2)/2$. В другом крайнем случае — при заполнении di_2 полностью одним электроном ($\gamma = 0$) соответствующие величины были бы следующими: $\chi_{Be} = (I_1 + F)/2$, $c'_{Be} = (F - I_1)/2$. Промежуточные значения ЭО орбитали di_1 при нецелочисленных значениях γ предлагается искать путем линейной интерполяции:

$$\chi'_{Be} = \frac{1}{2} [I_1 + F(1 - \gamma) + I_2\gamma]; \quad c'_{Be} = \frac{1}{2} [I_1(2\gamma - 1) + F(1 - \gamma) - I_2\gamma]. \quad (IV.63)$$

Для вычисления заряда δ первоначально задаются произвольным значением γ , находят χ'_{Be} и c'_{Be} из (IV.63) и затем при помощи (IV.61) вычисляют δ .

Величины χ''_{Be} и s''_{Be} как функции δ находят при помощи уравнений, аналогичных (IV.63):

$$\chi''_{\text{Be}} = \frac{1}{2} [I_1 + F(1 - \delta) + I_2\delta]; \quad s''_{\text{Be}} = \frac{1}{2} [I_1(2\delta - 1) + F(1 - \delta) - I_2\delta]. \quad (\text{IV.64})$$

Подставляя их в уравнение (IV.62), находят γ . Если это значение γ отличается от первоначально принятой величины, то снова повторяют весь цикл вычислений до получения сходящихся самосогласованных значений эффективных зарядов γ и δ .

В табл. IV.9 приведены результаты расчета эффективных зарядов с помощью описанной схемы в молекулах $X - \text{Be} - Y$, где X и Y — атомы галогенов. Для Be было принято $I_2 = 18,27$, $I_1 = 9,92$ и $F = 3,18$ эв. Межатомные расстояния были взяты как суммы ионных радиусов.

Т а б л и ц а IV.9
Распределение зарядов в молекулах $X\text{Be}Y$

Молекула	Эффективные заряды			Молекула	Эффективные заряды		
	X	Be	Y		X	Be	Y
FBeCl	-0,48	+0,55	-0,07	BrBeCl	-0,07	+0,35	-0,28
ClBeCl	-0,21	+0,42	-0,21	IBeCl	+0,14	+0,21	-0,35

Хотя при использованных в схеме расчета предположениях абсолютные значения эффективных зарядов должны содержать большие погрешности, ход зарядов представляет большой интерес. Оказалось, что характер связи $\text{Be} - \text{Cl}$ существенно зависит от свойств связи $\text{Be} - Y$. Так, например, связь $\text{Be} - \text{Cl}$ наиболее ковалентная в молекуле FBeCl и наиболее ионная — в молекуле IBeCl (напомним, что заряд атома Be складывается из зарядов его валентных орбиталей $\gamma + \delta$). Эффективный заряд на атоме Cl увеличивается (по абсолютной величине) в ряду FBeCl, ClBeCl, BrBeCl, IBeCl от $-0,07$ до $-0,35$, а эффективный заряд на атоме I становится даже положительным под влиянием ионного характера связи $\text{Be} - \text{Cl}$.

Анализ этих результатов позволил К. Б. Яцимирскому сформулировать следующее общее важное правило: природа связи $M - X$ в молекуле YMX зависит от природы связи $M - Y$ так, что чем более ковалентна эта связь (меньше заряд на Y), тем более ионным является характер связи $M - X$ и наоборот.

Влияние связей лигандов друг на друга этого типа может быть названо ненаправленным, в отличие от *транс*- и *цис*-влияния. Наличие этого эффекта приводит к так называемой совместимости или несовместимости лигандов. Лиганды, образующие существенно ковалентные связи (I^- , Br^- , CN^- , CNS^- и др.), резко снижают эффективный заряд на центральном атоме и препятствуют присоединению лигандов образующих существенно ионные связи (F^- , OH^- , H_2O и др.). Кристаллохимия также дает много примеров такого сосуществования лигандов, например в существенно ионных соединениях — многие оксигалогениды ($InOBr$, $InOCl$, $LaOX$, где La — лантаноиды, и Y , $PbFCl$, $PuOX$, где $X = F, Cl, Br, I$; $TiOCl$) и гидроксигалогениды ($Ca(OH)Cl$, $Mn(OH)Cl$, $NH_3(OH)Cl$, $Co(OH)Br$, $Mg(OH)Cl$ и др.) или в существенно ковалентных соединениях — Na_2S , $NaSH$ и др.

Способ Йоргенсена

Интересный вариант рассмотренной выше теории, приспособленный специально для расчета распределения зарядов в молекулах MX_z , был разработан Йоргенсеном и др. [52]. Они использовали для изменения энергии атома в процессе ионизации уравнение (IV.4, IV.5) с тремя членами (вместо двух, как обычно). Тогда для орбитальной ЭО (авторы [52] называют эту функцию дифференциальной энергией ионизации) получается:

$$\chi(z\varepsilon) = \frac{d\Delta E}{dn} = a' + b'z\varepsilon + c'(z\varepsilon)^2. \tag{IV.65}$$

В табл. IV.10 приведены эмпирические коэффициенты a' , b' и c' уравнения (IV.65) для ряда элементов, в том числе для многих переходных металлов, в различных валентных конфигурациях.

Т а б л и ц а IV.10

Параметры трехчленного уравнения (IV.65) для орбитальных ЭО некоторых элементов (эо)

Элемент	Электронная конфигурация	a'	b'	c'	Элемент	Электронная конфигурация	a'	b'	c'
O	$2p^n$	8,6	13,6	1,7	Ni	$3d^n$	-0,1	9,9	1,9
F	$2p^n$	10,3	15,7	1,7		$3d^{n-1}4s$	3,1	11,9	1,9
S	$3p^n$	6,8	9,2	0,7	Cu	$3d^n$	5,0	10,4	1,9
Cl	$3p^n$	8,3	10,2	0,7		$3d^{n-1}4s$	4,0	12,1	1,9
Ar	$3p^n$	10,0	11,2	0,7	Zr	$4d^n$	1,1	5,7	1,1
Sn	$5p^n$	4,0	5,5	0,7		$4d^{n-1}5s$	2,2	6,4	1,1
Sb	$5p^n$	5,2	6,0	0,7	Nb	$4d^n$	1,4	6,4	1,1
Te	$5p^n$	6,0	6,9	0,7		$4d^{n-1}5s$	3,2	6,9	1,1
I	$5p^n$	6,7	8,4	0,7	Mo	$4d^n$	1,4	7,4	1,1
Xe	$5p^n$	7,2	9,9	0,7		$4d^{n-1}5s$	3,7	7,9	1,1
Ti	$3d^n$	-1,5	7,4	1,5	Tc	$4d^{n-1}5s$	4,2	8,4	1,1
	$3d^{n-1}4s$	1,0	7,9	1,9	Ru	$4d^n$	2,6	8,2	1,1
V	$3d^n$	-1,5	7,4	1,9		$4d^{n-1}5s$	4,6	9,4	1,1
	$3d^{n-1}4s$	1,5	8,7	1,9	Rh	$4d^n$	2,9	8,9	1,1
Cr	$3d^n$	0	7,4	1,9		$4d^{n-1}5s$	5,1	9,9	1,1
	$3d^{n-1}4s$	1,9	9,4	1,9	Pd	$4d^n$	3,5	9,3	1,1
Mn	$3d^n$	0,1	7,7	1,9		$4d^{n-1}5s$	5,6	10,7	1,1
	$3d^{n-1}4s$	2,8	9,7	1,9	Ag	$4d^n$	5,2	9,3	1,1
Fe	$3d^n$	0,1	8,7	1,9		$4d^{n-1}5s$	7,1	10,4	7,1
	$3d^{n-1}4s$	4,0	8,9	1,9		$5s^n$	4,3	5,7	1,7
Co	$3d^n$	-0,1	9,4	1,9	Pt	$5d^n$	4,5	7,9	1,1
	$3d^{n-1}4s$	3,1	11,2	1,9		$5d^{n-1}6s$	6,2	8,7	1,1

Из этой таблицы легко заметить, что включение третьего члена в выражение для орбитальной ЭО имеет существенное значение только для переходных элементов, для которых обычно мал первый коэффициент. Авторы [52] подчеркнули, что несмотря на значительное участие $4p$ ($5p$)-орбиталей

наряду с $4s$ ($5s$)-орбиталями в связывании переходных металлов, конфигурация $3d^{n-1}4s$ ($4d^{n-1}5s$) весьма стабильна. Можно отметить, кроме того, что участие s -электрона в валентной конфигурации увеличивает ЭО центрального атома молекулы MX_z приблизительно в той же степени, как если бы его эффективный заряд был на $0,3 e$ больше. Расчет эффективных зарядов основывался на принципе выравнивания ЭО в форме

$$\chi_M(z\varepsilon) - \chi_X(-\varepsilon) - \frac{\alpha\varepsilon}{R} = 0. \quad (\text{IV.66})$$

Здесь $\alpha = \alpha_M + \alpha_X$ — сумма маделунговских констант атомов M и X в связи $M-X$ (эти парциальные константы Маделунга для отдельных атомов в молекулах некоторых типов приведены в табл. II.17).

Рассчитанные по уравнению (IV.66), как без учета маделунговской поправки, так и с учетом этого последнего члена в (IV.66), эффективные заряды атомов в некоторых нейтральных молекулах приведены в табл. IV.11.

Т а б л и ц а IV.11

Ионности связей и эффективные заряды атомов в некоторых соединениях благородных газов и переходных металлах

Соединение	Без учета маделунговской поправки		С учетом маделунговской поправки		
	ε	$(z\varepsilon)_M$	R (Å)	ε	$(z\varepsilon)_M$
XeF_2	0,085	0,17	1,99	0,28	0,56
XeF_4 квадрат			(1,95)*	0,23	0,92
тетраэдр	0,056	0,22	(1,95)	0,24	0,98
XeF_6	0,041	0,25	1,90	0,20	1,20
XeO_4	0,025	0,10	(1,75)	0,22	0,90
SF_6	0,05	0,30	1,58	0,55	3,33
TiCl_4	0,22	0,88	2,18	0,66	2,64
TiBr_4	0,205	0,82	2,31	0,605	2,42
RuF_6	0,11	0,66	(1,80)	0,50	3,00
RuO_4	0,12	0,48	1,70	0,785	3,14

* Значения в скобках получены интерполяцией.

Обратим внимание на то, что учет маделунговской поправки весьма значительно увеличивает ионность химической связи, в 4—10 раз, так что эффективные заряды становятся довольно большими даже в соединениях благородных газов. Заметим, однако, что в расчетах использовались ЭО атомов переходных металлов в валентной конфигурации d^n . В этой группе соединений правильнее было бы учесть наличие в валентной оболочке металла s -электронов, т. е. использовать χ для электронной конфигурации $d^{n-1}s$ (см. табл. IV.10). С этим изменением получаются следующие результаты для некоторых молекул:

	ε	$(z\varepsilon)_M$
TiCl_4	0,485	1,94
RuO_4	0,503	2,01
RuF_6	0,343	2,06

Таким образом, присутствие s -электронов в валентной оболочке переходного металла уменьшает эффективные заряды очень существенно — на $0,7$ —

1,1 e. Кроме того, включение поправки на ковалентное связывание еще более уменьшит окончательные эффективные заряды.

Следует подчеркнуть в качестве одного из основных результатов последних двух разделов, что, строго говоря, в них пришлось отказаться от первоначального замысла рассчитать распределение зарядов в молекуле (или кристалле), исходя только из атомных свойств — орбитальных ЭО. Включение сил межатомного взаимодействия (на первом этапе — только электростатических) сводит роль χ к оценке лишь нижних пределов эффективных зарядов (формула IV.20).

Впрочем, парциальные маделунговские константы, о которых шла речь в разделе 8 главы II и которые для некоторых молекул даны в табл. II.17,

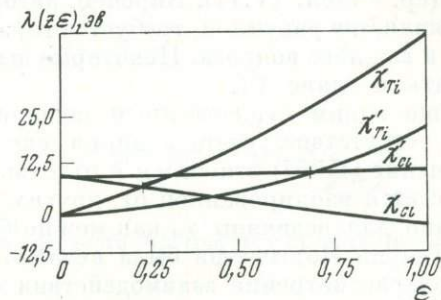


Рис. 55. Орбитальные ЭО атомов Ti и Cl в молекуле TiCl₄ с учетом (χ') и без учета (χ) маделунговской поправки

позволяют в принципе определить новые электроотрицательности, включающие и маделунговский потенциал в позиции данного атома

$$\chi' = \chi(z\varepsilon) \pm \frac{\alpha(z\varepsilon)}{R}, \tag{IV.67}$$

где знак + относится к аниону, а знак — к катиону.

Например, новые ЭО атомов Ti и Cl будут (э):

$$\chi'_{Ti} = \chi_{Ti}(4\varepsilon) - \frac{4\varepsilon}{R} = -1,5 + 2,3\varepsilon + 23,7\varepsilon^2;$$

$$\chi'_{Cl} = \chi_{Cl}(-\varepsilon) + \frac{2,1628\varepsilon}{R} = 8,3 + 4\varepsilon + 0,7\varepsilon^2.$$

На рис. 55 χ' атомов Ti и Cl в молекуле TiCl₄ показаны вместе с обычными ЭО типа (IV.65) [52].

Новые функции значительно меньше изменяются с ε и пересекаются (выравниваются) только при $\varepsilon = 0,66$, тогда как обычные орбитальные ЭО выравниваются уже при $\varepsilon = 0,22$. Таким образом, в этом случае учет маделунговской поправки увеличивает ионность связей в 3 раза.

Интегрируя (IV.67), получим, очевидно, парциальную энергию данного атома i в молекуле (кристалле)

$$E_i = \int \chi'(z\varepsilon) d(z\varepsilon) = \int \chi(z\varepsilon) d(z\varepsilon) + \frac{\alpha(z\varepsilon)^2}{2R} = \Delta E(z\varepsilon) + \frac{\alpha'(z\varepsilon)^2}{R}, \tag{IV.68}$$

где $\Delta E(z\varepsilon)$ — изменение энергии свободного атома при его ионизации, определяемое уравнением типа (IV.5''), α' — приведенная парциальная маделунговская константа Хоппе, входящая в уравнение (II.42). Стоит отметить, что выражение (IV.68) есть не что иное, как более точный аналог ЭКов А. Е. Ферсмана; ср. с (II.44). С другой стороны, оно является полуэмпирическим представлением кулоновского интеграла атома в молекуле или кристалле. Такого типа запись кулоновского интеграла используется, например, в работе А. А. Левина и др. [53] при приближенном квантовохимическом анализе химической связи в полупроводниковых кристаллах типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита. Поскольку α' — величина порядка 1 или несколько меньше (и зависит как от валентности, так и координа-

ционного числа, см. рис. 21), то становится понятным, почему эмпирическое значение маделунговского множителя, равное 0,9—1,0, как было выбрано в [53], приводит к хорошему согласию рассчитанных и опытных значений эффективных зарядов атомов и других свойств этих тетраэдрических кристаллов.

Йоргенсен с соавторами [52] обсудили вопрос и о влиянии ковалентной части энергии связи на расчет ионности связи (эффективных зарядов атомов). Они подчеркнули, что недостаточно ясен вопрос о зависимости E_h от ϵ . Предполагая далее, что E_h линейно зависит от ϵ , и давая некоторые разумные оценки этой составляющей энергии, они получили следующие результаты для ионностей связи в некоторых молекулах: TiCl_4 $\epsilon = 0,565$; TiBr_4 $\epsilon = 0,515$; RuO_4 $\epsilon = 0,655$, т. е. ϵ уменьшается приблизительно на 0,1 при таком подходе (ср. с табл. IV.11). Впрочем, авторы [52] отметили, что хотя такая оценка и является разумной, требуется гораздо более глубокий анализ этого сложного и важного вопроса. Некоторые шаги в этом направлении мы попытаемся сделать в главе VI.

Еще одним существенным недостатком теории Йоргенсена и др. [52] было отсутствие учета влияния связей на χ_m в молекуле. Действительно, уравнение (IV.67) относится к отдельной связи, которая искусственно предполагается изолированной от других связей. Взаимодействие связей существенно для величины χ_m как можно было видеть из предыдущего параграфа. Теория Йоргенсена была недавно улучшена с помощью итерационного метода рассмотрения взаимодействия связей в октаэдрических галогенидах переходных металлов в работе [54]. Этот метод дает величины эффективных зарядов промежуточные между значениями, полученными без учета маделунговской энергии и с учетом ее. Например, для заряда S в SF_6 получается значение +1,39 (ср. со значениями +0,30 и +3,33 в табл. IV.11).

8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ ШКАЛЫ ЭО ПОЛИНГА ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Наиболее простым и одновременно достаточно точным уравнением для оценки степени ионности химической связи, основанным на приближенной трактовке метода МО ЛКАО, является уравнение (IV.33):

$$\epsilon = \frac{2(\chi_A - \chi_B)}{I_A^V - I_A^V + I_B^V - I_B^V}.$$

Значительные неудобства в использовании этого уравнения создаются, однако, отсутствием значений I^V и F^V для многих элементов и, что еще более важно, неопределенностью в выборе валентного состояния (типа гибридизации), особенно для кристаллических веществ. Этих ограничений нет для эмпирической шкалы ЭО Полинга, следовательно, она сохраняет во многом свое значение. Поэтому представляется весьма заманчивым использовать ЭО Полинга на новой теоретической основе для оценки степени ионности связи. Это можно сделать следующим образом.

В большинстве случаев $F \ll I$, поэтому $(I - F)/2 \simeq (I + F)/2 = \chi$. Тогда уравнение (IV.33) может быть переписано в виде:

$$\epsilon \simeq \frac{\chi_A - \chi_B}{\chi_A + \chi_B}. \quad (\text{IV.69})$$

Уравнение, к которому мы в конечном счете пришли, имеет много предшественников. Первым из них было уравнение Б. В. Некрасова, предложенное еще в 1946 г. [55]:

$$\epsilon = \frac{E_A - E_B}{E_A + E_B}. \quad (\text{IV.70})$$

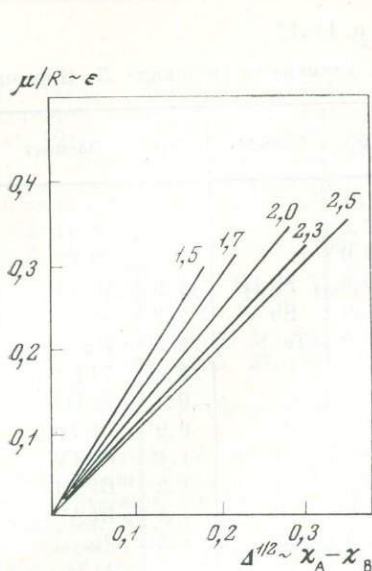


Рис. 56. Ионный характер связи как функция разности ЭО. Цифры у прямых пропорциональны сумме ЭО

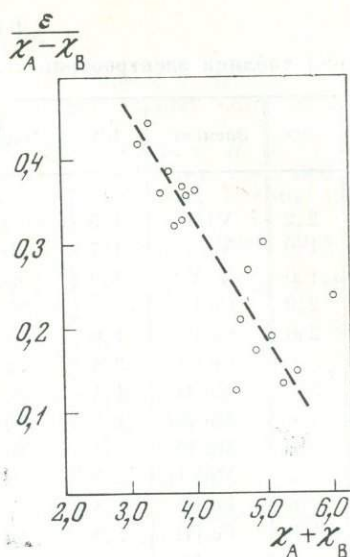


Рис. 57. Корреляция между степенью ионности связи, приходящейся на единицу разности ЭО, и суммой ЭО

Здесь E_A и E_B — значения «электросродства» атомов, во многом аналогичные ЭО Полинга. Позднее Уилмшерст [56] пришел к уравнению (IV.69) другим путем, на основе метода ВС.

Р. Малликен [57] назвал индексом полярности величину $t = \frac{\xi_A - \xi_B}{\xi_A + \xi_B}$, где ξ — орбитальная экспонента, $\xi = z_*/n_* \sim \sqrt{I}$ (z_* и n_* — эффективный ядерный заряд и эффективное квантовое число соответственно). Легко показать, что индекс t действительно пропорционален ε :

$$\varepsilon \sim \frac{I_A - I_B}{I_A + I_B} \sim \frac{\xi_A^2 - \xi_B^2}{\xi_A^2 + \xi_B^2} \sim \frac{(\xi_A - \xi_B)(\xi_A + \xi_B)}{(\xi_A + \xi_B)^2/2} = \frac{2(\xi_A - \xi_B)}{\xi_A + \xi_B} = 2t \quad (\text{IV.71})$$

Здесь $(\xi_A^2 + \xi_B^2)$ было заменено с хорошей точностью на $(\xi_A + \xi_B)^2/2$, так как орбитальные экспоненты — величины, которые отличаются друг от друга не более, чем в 2 раза для валентных орбиталей.

Наконец, в 1967 г. М. Файнберг и Т. Хаас [58] провели детальное квантовомеханическое изучение модельной двухэлектронной гетерополярной связи (два электрона образуют связь между ядрами с различными и варьируемыми зарядами) со специальной целью выяснить теоретические основы понятия об ЭО атомов. Они нашли, что существует корреляция между энергетической добавкой к энергии гетерополярной связи Δ и ее полярностью $\varepsilon = \mu/R$ (μ — дипольный момент, R — межатомное расстояние). Если рассматривать величину $\sqrt{\Delta}$ как пропорциональную разности ЭО (по Полингу), а сумму ядерных зарядов ($z_A + z_B$) — как пропорциональную сумме ЭО, то модель приводит к семейству линейных зависимостей ε от $(\chi_A - \chi_B)$ (рис. 56), которые обладают тем свойством, что их наклон увеличивается с уменьшением $(\chi_A + \chi_B)$. Этот вывод полностью согласуется с уравнением (IV.69). Авторы [58] определили также ионный характер ε по известной кривой Л. Полинга, разделили его на $(\chi_A - \chi_B)$ и полученную величину рассмотрели как функцию $(\chi_A + \chi_B)$ (рис. 57). Можно видеть, что имеется кор-

Т а б л и ц а IV.12

Сводная таблица электроотрицательностей элементов (в шкале Л. Полинга)

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	VIII	1,5	Se	2,5			Pt II	2,1
Li	1,0	V IV	1,7	Br	3,0			Pt IV	2,2
Be	1,6	V V	1,9	Rb	0,8	Sb III	1,9	Pt VI	2,6
B	2,0	Cr II	1,5	Sr	1,0	Sb V	2,2	Au	2,3
C	2,6	Cr III	1,6	Y	1,2	Te	2,3	Hg	2,0
N	3,0	Cr VI	2,4	Zr II	1,3	I	2,6	Tl I	1,4
O	3,1	Mn II	1,4	Zr IV	1,5	Cs	0,7	Tl III	1,9
F	4,0	Mn III	1,5	Nb	1,6	Ba	0,9	Pb II	1,8
Na	0,9	Mn IV	2,1	Mo IV	1,7	TR { La	1,1	Pb IV	2,1
Mg	1,2	Mn VII	2,5	Mo VI	2,3	Lu	1,2	Bi III	2,0
Al	1,6	Fe II	1,8	Tc V	1,9	Hf	1,4	Bi V	2,2
Si	1,9	Fe III	1,9	Tc VII	2,3	Ta	1,5	Po	2,2
P	2,2	Co II	1,8	Ru III	2,0	W IV	1,6	At	2,3
S	2,6	Ni II	1,8	Ru IV	2,1	W VI	2,2	Fr	0,7
Cl	3,2	Cu I	1,8	Rh	2,1	Re V	1,9	Ra	0,9
K	0,8	Cu II	2,0	Pd	2,1	Re VII	2,1	Ac	1,1
Ca	1,1	Zn	1,6	Ag	1,9	Os III	2,0	U IV	1,4
Sc	1,3	Ga	1,7	Cd	1,7	Os IV	2,1	U VI	1,9
Ti II	1,4	Ge	2,0	In	1,8	Os VIII	2,4		
Ti III	1,6	As	2,1	Sn II	1,8	Ir	2,1		
				Sn IV	2,0				

реляция между этими величинами. Таким образом, в исходном уравнении Полинга неявно содержится не только прямая зависимость между ϵ и $(\chi_A - \chi_B)$, но и обратная — между ϵ и $(\chi_A + \chi_B)$.

Непосредственные вычисления показывают, что (IV.69) заметно занижает значения ϵ по сравнению с исходным уравнением (IV.33), особенно для существенно ионных связей. В табл. IV.12 приводится сводка ЭО Полинга, основанная на сводной системе в работе [3]. Главные отличия заключаются в том, что ЭО атома O принята равной 3,1, чтобы согласовать ее со значениями орбитальной ЭО (см. табл. IV.1), ЭО Ca увеличена, а ЭО Pb^{II} уменьшена на 0,4.

ВЫВОДЫ

1. Приближенный квантовомеханический анализ изменения энергии атома в процессе его ионизации, как в свободном состоянии, так и в составе молекулы или кристалла, приводит к согласованному представлению об орбитальной электроотрицательности — потенциале атома (иона) как функции его заряда (точнее, потенциале атомной орбитали в зависимости от ее заселенности).

2. Принцип выравнивания потенциалов атомных орбиталей, образующих химическую связь, или, как чаще говорят, принцип выравнивания электроотрицательностей, дает метод расчета степеней ионностей связи и ионных добавок в энергии связи, который хорошо согласуется с опытом.

3. На этой основе оказывается возможным включить в полуэмпирическую трактовку характера химической связи и собственно молекулярные (кристаллические) энергетические вклады, такие как маделунговская и ковалентная составляющие энергии связи, а также установить основные черты взаимного влияния отдельных связей в соединении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Полинг (Паулинг). Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
2. С. С. Бацанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
3. С. С. Бацанов. Усп. хим., 1968, 37, 778.
4. Я. К. Сыркин. Усп. хим., 1962, 31, 397.
5. В. П. Спиридонов, В. М. Татеевский. Ж. физ. хим., 1963, 37, 994, 1236, 1583, 2174.
6. R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 1934, 2, 782.
7. R. P. Iczkovski, J. L. Margrave. J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 3547.
8. C. K. Jørgensen. Orbitals in atoms and molecules. N. Y., 1962.
9. G. Klopman. J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 1463.
10. J. Hinze, H. H. Jaffe. J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 540.
11. E. P. Gyftopoulos, G. N. Hatsopoulos. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1968, 60, N 3, 786.
12. Ч. Коулсон. Валентность. Изд-во «Мир», 1965.
13. J. H. van Vleck. J. Chem. Phys., 1934, 2, 20.
14. W. E. Moffitt. Proc. Roy. Soc., 1950, A202, 534.
15. H. A. Skinner, H. O. Pritchard. Trans. Farad. Soc., 1953, 49, 1254.
16. H. A. Skinner, F. H. Sumner. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 245.
17. J. Hinze, H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 1963, 38, 1834.
18. J. Hinze, H. H. Jaffe. Canad. J. Chem., 1963, 41, 1315.
19. J. Hinze, H. H. Jaffe. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1501.
20. H. Basch, A. Viste, H. Gray. Theoret. chim. acta, 1965, 3, 458.
21. О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина. Ж. структ. хим., 1964, 5, 440.
22. О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина. Ж. структ. хим., 1965, 6, 422.
23. О. П. Чаркин. Вестник ЛГУ, серия физ. хим., 1969, № 22, 92.
24. О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина. В сб. «Строение молекул и квантовая химия». Киев, изд-во «Наукова думка», 1970, 155, 163.
25. В. И. Барановский, А. Б. Никольский. Теор. и эксп. химия, 1967, 3, 527.
26. G. Klopman. J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 4550.
27. G. Klopman. J. Chem. Phys., 1965, 43, 5124.
28. R. T. Sanderson. Chemical periodicity, N.—Y., 1960.
29. В. С. Урусов. Ж. неорг. хим., 1961, 6, 2436.
30. N. C. Baird, J. M. Sichel, M. A. Whitehead. Theoret. chim. acta, 1968, 11, N 1, 38.
31. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., 1947, A191, 39.
32. R. S. Mulliken. J. chim. phys., 1949, 46, 497, 675.
33. A. Laforque. J. chim. phys., 1949, 46, 568.
34. O. Chalvet, R. Daudel. J. chim. phys., 1952, 49, 77.
35. W. Moffitt. Proc. Roy. Soc., 1949, 196, 510.
36. P.-O. Löwdin. Intern. Sympos. Molec. Str. and Spect., 109/1. Tokyo, 1962.
37. H. Hamano. Bull. chem. soc. Japan, 1964, 37, № 11, 1574, 1583, 1592.
38. В. С. Урусов. Ж. структ. хим., 1966, 7, № 2, 246.
39. R. Ferreira. Adv. Chem. Phys., Interscience Publ. N.—Y., XIII, 1967, 55.
40. J. Hinze. Fortschr. chemisch. Forsch., 1968, 9, N 3, 448.
41. R. Ferreira. J. Chem. Phys., 1968, 49, 2456.
42. К. Рюденберг. Физическая природа химической связи. Изд-во «Мир», 1964.
43. H. O. Pritchard, H. A. Skinner. Chem. Revs., 1955, 55, 745.
44. J. A. Pople. Trans. Farad. Soc., 1953, 49, 1375.
45. К. Б. Яцимирский. Теор. и эксп. хим., 1965, 1, 41.
46. R. Ferreira. Trans. Farad. Soc., 1963, 59, 1064.
47. R. Ferreira. Chem. Phys. Lett., 1968, 2, N 4, 233.
48. J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffe. J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 148.
49. M. A. Whitehead, N. C. Baird, M. Kaplansky. Theoret. chim. acta, 1965, 3, 135.
50. J. E. Huheey. J. Phys. Chem., 1965, 69, 3284.
51. J. E. Huheey. J. Phys. Chem., 1966, 70, 2086.
52. C. K. Jørgensen, S. M. Horner, W. E. Hatfield, S. Y. Tye. Int. J. Quant. Chem., 1967, 1, 191.
53. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Ж. структ. хим., 1966, 7, 757.
54. B. Graziana, J.-F. Labarre. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1969, 66, 979.
55. В. В. Некрасов. Ж. общ. хим., 1946, 16, 1797.
56. I. K. Wilmschurst. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4493.
57. R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 1959, 30, 561.
58. M. I. Feinberg, T. E. Haas. Theoret. chim. acta, 1967, 7, N 4, 290.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ И НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. СООТНОШЕНИЕ ПОНЯТИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ЗАРЯДА С ДРУГИМИ ПОНЯТИЯМИ ТЕОРИИ ВАЛЕНТНОСТИ

Относительно новое для теории валентности и кристаллохимии понятие «эффективный заряд атома» (в молекуле или кристалле) сосуществует сейчас с многими другими традиционными понятиями, такими как валентность, формальный (ионный) заряд, степень окисления, степень ионности (ковалентности). Соотношения и границы между этими понятиями составляют до сих пор предмет научных дискуссий. Поэтому имеет смысл начать изложение этой главы с попытки наметить современное содержание этих понятий.

Пожалуй, наиболее сложным и неопределенным стало сейчас самое фундаментальное понятие валентности. Сначала оно, наоборот, было довольно простым: считали, что валентность элемента в соединении можно легко определить по его брутто-формуле. В этом «классическом» понимании валентность в значительной мере совпадает со степенью окисления, которая определяется по числу таких электроотрицательных элементов, как кислород, фтор, связанных с данным атомом. Так, например, в AlF_3 степень окисления $Al +3$ и валентность равна 3, в CaO степень окисления $Ca +2$ и валентность равна 2. Легко заметить, что степень окисления — практически синоним формального (ионного) заряда: действительно, распределение формальных зарядов в этих веществах можно изобразить в виде $Al^{3+}F_3^-$ и $Ca^{2+}O^{2-}$. Однако брутто-формула, как и степень окисления, мало помогает при определении истинной валентности в более сложных случаях. Например, из брутто-формулы и других формальных критериев следует, что в ковеллине CuS атомы меди и серы двухвалентны. Структурное исследование показало, однако, что его кристаллохимическая формула много сложнее — $Cu_2^I Cu^{II} S[S_2]$, т. е. наряду с одним атомом двухвалентной меди в нем имеется два атома одновалентной, а вместе с сульфидной серой (степень окисления — 2) — гантельная группировка S_2 . В тиосульфате натрия $Na_2S_2O_3$, для которого из брутто-формулы получается невероятная степень окисления серы +3, на самом деле анион

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ [O-S-S]^{2-} \\ | \\ O \end{array}$$

построен по следующей схеме: $[O-S-S]^{2-}$, т. е. центральный атом сульфат-

ной серы (степень окисления +6) координирован тремя кислородами и одним атомом сульфидной серы (степень окисления —2).

Для ковалентных соединений (например, всех простых веществ) понятия степени окисления и формальных зарядов атомов теряют смысл. И если валентность атомов в металлах определить крайне сложно, то в ковалентных кристаллах она часто может быть отождествлена с координационным числом (к. ч.). Например в алмазе каждый атом углерода окружен четырьмя ближайшими соседями, с которыми он связан ординарными σ -связями своими

направленными гибридными sp^3 -орбиталями. Следовательно, его валентность равна 4.

С точки зрения теории химической связи наиболее логично определить валентность как число связей, которые образует атом в данном соединении. Это число совпадает с к. ч. только для кристаллов, которые хорошо описываются теорией направленных валентностей, например для полупроводниковых соединений со структурой типа ZnS . Однако большой класс кристаллов, например диэлектрики (галогениды, окислы, халькогениды) со структурами типа $NaCl$ или $CsCl$, не подчиняются этой теории. Действительно, невозможно представить себе образование атомом цезия восьми направленных связей с соседними атомами хлора в $CsCl$. Кроме того, кратность связи часто отличается от 1, помимо двойных и тройных связей существует большое разнообразие связей с дробными кратностями. Так, в графите кратность связей четырехвалентного углерода с его тремя соседями составляет $1\frac{1}{3}$.

Более глубокой характеристикой валентности поэтому служит число валентных электронов или свободных орбиталей, которые атом использует при образовании химических связей в молекуле или кристалле. Например, представить четыре тетраэдрических связи вокруг серы и цинка в ZnS можно, если учесть, что атом S использует в связях все свои шесть валентных электронов, из них четыре — это две неподеленные пары, которые он посылает на связывание в качестве донора, а атом Zn — два своих валентных электрона и две свободные орбитали, на которые он принимает неподеленные пары электронов серы в качестве акцептора.

Итак, для определения валентностей атомов в сфалерите имеется несколько возможностей. «Классические» валентности равны, очевидно, 2 (а соответствующие степени окисления и формальные заряды — +2 и -2). Критерий к. ч. указывает на валентность, равную 4, для обоих атомов. Если же учитывать число собственных электронов атома, участвующих в связях, то атом S оказывается шестивалентным, а атом Zn — двухвалентным. Эта последняя оценка находится в явном противоречии с общим принципом баланса валентностей. Поэтому полезно определить «максимальную» валентность атома в соединении как сумму числа неспаренных электронов, неподеленных пар и свободных орбиталей в валентной электронной оболочке. С этих позиций максимальные валентности атомов в ZnS — 4.

Таким образом, современные представления о валентности привлекают большое число характеристик связи: к. ч., симметрия связи (σ - или π -связи), гибридизация (валентное состояние атома), кратность связи, число неподеленных пар или свободных орбиталей и т. д. Еще одно важное свойство связи, которое особенно привлекает здесь наше внимание, — ее ионный характер. Как известно, различают четыре крайних типа связи: ионный, ковалентный, металлический и вандерваальсовый. Представители этих крайних типов: щелочные галогениды, алмаз, металлы и кристаллы инертных газов соответственно. Однако громадное большинство соединений принадлежит к соединениям с промежуточным характером химической связи, особенно часто промежуточным между ионным и ковалентным. Представление о частично ионном характере химической связи было введено Л. Полингом в 1932 г. [1] и для оценки степени ионности он предложил концепцию ЭО (см. главу IV).

В последнее время параллельно с концепцией ЭО в ее квантовохимическом варианте развивается представление о другой характеристике частично ионного характера химической связи — об эффективных зарядах атомов в соединениях. Возникновение этих представлений в значительной степени стимулировалось появлением и развитием новых физических методов исследования электронной структуры молекул и кристаллов, в частности, различных радиоспектроскопических методов. Определим эффективный заряд как разность между числом электронов в валентной оболочке свободного

атома и тем реальным числом электронов, которое может быть отнесено к его электронной оболочке в соединении. Например, эффективный заряд $+0,5$ атома Zn в ZnS означает, что в его валентной оболочке эффективно присутствуют (т. е. взаимодействуют с остовом Zn^{2+} как его собственные валентные электроны) $1,5$ электрона. Соответствующий заряд $-0,5$ атома S означает, что в области валентной оболочки серы находится не 6 , как в свободном атоме, а $6,5$ электрона.

Очевидно, что понятия «эффективный заряд атома» и «степень ионности связи» очень близко связаны друг с другом. Наиболее естественное определение степени ионности есть отношение эффективного заряда к предельно ионному. Например, степень ионности связи в ZnS при указанных выше зарядах будет $\varepsilon = 0,5/2 = 0,25$. Этим удобным для многих целей соотношением степени ионности и эффективных зарядов атомов мы будем часто пользоваться. Однако следует иметь в виду, что оно не только не единственно возможное, но и недостаточно строгое. Например, если исходить из схемы четырех направленных связей в ZnS и основного условия ковалентности — равной принадлежности всех электронов связи атомам-партнерам, получим следующее «предельно ковалентное» распределение зарядов $Zn^{2+}S^{2-}$. Поскольку предельно ионное распределение зарядов $Zn^{2+}S^{2-}$, то простое представление о ковалентности как о нулевых зарядах на атомах Zn^0S^0 соответствует в новой трактовке полуковалентности, т. е. степени ионности 50% . В этой же шкале эффективные заряды $+0,5$ и $-0,5$ на атомах Zn и S будут соответствовать степени ионности 61% вместо $\varepsilon = 25\%$ по предыдущему определению. Обозначим степень ионности в новой шкале λ . Для соединений с кристаллической структурой и распределением связей типа ZnS и общей формулой типа $A^N B^{8-N}$ ($A^I B^{VII}$, $A^{II} B^{VI}$, $A^{III} B^V$, $A^{IV} B^{IV}$) соотношение между ε и λ следующее [2]:

$$\varepsilon\lambda = \frac{N\lambda^2 - (8 - N)}{1 + \lambda^2}, \quad (V.1)$$

где N — номер группы.

2. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ АТОМОВ И ИХ ТОЧНОСТЬ

Распределение электронной плотности в молекуле или кристалле — характер химической связи — влияет на самые различные физические и химические свойства соединения. С этим связана принципиальная возможность использовать очень большое число методов для определения эффективных зарядов атомов (или параметров ионности — ковалентности). Полуэмпирическая оценка эффективных зарядов достигается путем измерения термодинамических свойств, дипольных моментов молекул, диамагнитной и парамагнитной восприимчивости, диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих констант и частот колебаний кристаллической решетки, термического расширения, рефракций, ИК-спектров поглощения и отражения, оптических спектров поглощения, химических сдвигов в рентгеновских спектрах поглощения и испускания и спектрах рентгеновских фотоэлектронов, констант сверхтонкой структуры спектров ЭПР и ЯКР, химического сдвига в эффекте Мессбауэра, времени аннигиляции позитронов. Для полупроводниковых соединений к этому набору добавляются изучение характера микрокливажа, ширины запрещенной зоны, эффекта Холла. Используется также прямой метод — рентгенографическое определение распределения электронной плотности в кристаллах и атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей. Все большее место начинают занимать квантовомеханические расчеты электронной структуры.

Из этого неполного перечня методов очевидно, что разнообразие подходов слишком велико, чтобы можно было изложить результаты всех методов в

одном месте. Поэтому мы ограничимся в дальнейшем подробным анализом теории и основных итогов следующих методов: термохимического, рентгеноспектрального, рентгеноэлектронного и рентгенографического. Более ранние обзоры этих и некоторых других методов были даны в работах [3—5].

Нельзя обойти и вопрос о точности методов определения эффективных зарядов и о возможности сопоставления между собой результатов различных методов. Недостаточная корректность самого понятия эффективного заряда следует из того определения, которое было дано выше. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи только на атомные вклады довольно условно. Следовательно, эффективный заряд относится к категории столь же нестрогих «химических» понятий, как и радиус атома или иона или ЭО. В необходимости и полезности этих последних читатель мог убедиться на материале глав III и IV. Основная привлекательная сторона концепции эффективных зарядов состоит в том, что с ее помощью можно перенести представления о простых электростатических взаимодействиях из классической ионной теории в современную теорию химической связи в молекулах и кристаллах. До тех пор, пока квантовомеханические расчеты электронного строения достаточно сложных веществ не станут рутинными и точными, концепция эффективных зарядов будет развиваться как одно из основных теоретико-химических направлений.

Следствием недостаточной строгости понятия эффективного заряда атома в соединении является то, что каждый из методов в принципе должен приводить к своим значениям зарядов, а также, по существу, к своему определению эффективного заряда. Высказывались соображения [4], что это может затруднить сопоставление результатов различных методов. Возможно, что в будущем при значительном повышении точности методов систематические отклонения зарядов, даваемых различными методами, станут проявляться. Однако при современном уровне точности такая постановка вопроса, по-видимому, неактуальна [6]. Чтобы аргументировать это утверждение, мы приводим табл. V.1, в которой собрано около десятка значений эффективных зарядов атома Zn в ZnS, полученных разными методами.

Т а б л и ц а V.1

Сравнение значений эффективного заряда Zn (и S) в ZnS, полученных различными методами

Эффективный заряд	Метод оценки	Литературный источник	Эффективный заряд	Метод оценки	Литературный источник
0,52	Метод Сцигетти (диэлектрические свойства)	[7]	0,8	Спектры ЭПР примесных ионов	[11]
0,85	ИК-спектры поглощения	[8]	-0,86	Рентгеновские эмиссионные спектры То же	[4] [12]
0,68	Пьезоэлектрические константы	[9]	-0,66		
0,51	Тепловая ионизация примесей	[10]	-0,55		

Эти данные указывают на согласие различных методов определения зарядов в пределах обычной погрешности порядка 0,1—0,2 e_0 .

Для целей грубой классификации можно выделить по крайней мере два типа зарядов, различных по физическому смыслу (и величине). Один из них может быть назван статическим (или химическим), а второй — динамическим (или физическим) [13, 14]. Способы определения зарядов второго типа основаны на динамике кристаллической решетки (диэлектрические, упругие свой-

ства, ИК-спектры и т. д.). Здесь будут рассматриваться только способы определения статических эффективных зарядов, непосредственно связанных с распределением электронной плотности и энергией взаимодействия атомов в кристалле. К. Б. Толпыго [15] подчеркнул, что этот тип зарядов (который он называет средними зарядами) «имеет тот физический смысл, что с их помощью дальнедействующая часть энергии решетки записывается в форме закона Кулона».

3. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

Термохимические данные (энергии диссоциации молекул) лежат в основе первоначального способа определения шкалы ЭО Л. Полинга [1]. Ясно поэтому, что термохимические характеристики соединений самым непосредственным образом отражают основные черты химической связи и, в первую очередь, степень ее ионности. В целом ряде исследований, выполненных в 60-е годы [16—20], термохимические данные использовались для оценки эффективных зарядов атомов в кристаллических веществах. Эта задача является в значительной степени обратной той, которую мы будем рассматривать в следующей главе и которая является попыткой найти термохимические свойства (прежде всего энергию атомизации) на основе знания характера химической связи (зарядов, межатомных расстояний, геометрии молекулы или кристалла и т. д.). Во всех подобных работах основой анализа было сопоставление уже приведенных ранее (глава I) термохимического и «теоретического» разложений энергии атомизации кристалла E на отдельные эффекты:

$$E = \Delta H_{\text{обр}} - \sum \Delta H_{\text{ат}}; \quad E = E_{\text{и}} + E_{\text{к}} + \Delta E + E_{\text{в}}^{\pm}.$$

Все обозначения были даны раньше.

В работах [16—18], например, эффективная ионная составляющая энергии атомизации $E_{\text{и}}$ выражалась с помощью уравнения Капустинского (I.38), в котором произведение формальных ионных зарядов $z_1 z_2$ заменялось произведением эффективных зарядов $z_1 z_2 e^2$. Ковалентная доля энергии атомизации $E_{\text{к}}$ определялась приближенно с помощью постулата Полинга о среднем арифметическом (или среднем геометрическом) (см. гл. VI), а энергия переноса заряда ΔE — с помощью значений потенциалов ионизации (первого и второго) металла и сродства к электрону металлоида. Эта оценка была сделана значительно менее корректно, чем следует из теории, развитой в предыдущей главе. Определяя экспериментальные значения энергии атомизации из цикла (I.90), можно затем подставить эти значения в уравнение (I.94) и отыскать неизвестное — эффективные заряды атомов. Они были найдены в работах [17, 18] для значительного числа соединений, в основном, окислов и солей кислородных кислот.

В работе [19] было предложено полезное обобщение постулата Полинга о среднем арифметическом, по которому ковалентная составляющая энергии атомизации равна сумме теплот образования атомов из элементов

$$E_{\text{к}}^{\pm} = - \sum \Delta H_{\text{ат}}. \quad (\text{V.2})$$

Это обобщение, по-видимому, пригодно в основном для кристаллических веществ. Тогда из уравнений (I.90) и (I.94) следует

$$E_{\text{и}} + |\Delta E^{\pm}| + |E_{\text{в}}^{\pm}| = |\Delta H_{\text{обр}}|. \quad (\text{V.3})$$

Поскольку $(\Delta E + E_{\text{в}})$ — малая величина, то теплота образования должна отражать степень полноты химической связи. Это действительно так и

много примеров такой зависимости можно найти в книге [21]. Соотношение (V.3) может быть, очевидно, использовано и для количественного определения эффективных зарядов. К сожалению, расчеты в работе [19] были недостаточно строгими. Помимо того, что энергия переноса заряда вообще не учитывалась, для эффективной ионной энергии E_{ii} было использовано простое кулоновское взаимодействие эффективных зарядов на расстоянии длины связи $-z_1 z_2 \epsilon^2 / R$, что для кристаллических веществ дает величину в $A_R / z_1 z_2$ раз меньшую правильного значения (A_R — константа Маделунга соответствующего структурного типа). Оба эти допущения заставляют с осторожностью относиться к полученным в работе [19] результатам.

Для энергии связи молекулы в газовой фазе может быть записано аналогичное (I.94) разложение на отдельные составляющие:

$$E' = E'_{ii} + E'_{ik} + \Delta E' + E'_v. \quad (\text{V.4})$$

Тогда для теплоты сублимации кристалла L — еще одной важной термодинамической характеристики — получаем следующее общее выражение:

$$L = E' - E = (E'_{ii} - E_{ii}) + (E'_{ik} - E_{ik}) + (\Delta E' - \Delta E) + (E'_v - E_v). \quad (\text{V.5})$$

Разумно предположить, что постулат Полинга для E_{ik} одинаково применим как к молекулам, так и к кристаллам. Тогда второй член в уравнении (V.5) становится равным нулю. Предположим также, что эффективные заряды атомов в кристалле и молекуле газа того же состава достаточно близки друг к другу, что погашает третий член уравнения (V.5). Пренебрегая также временно малой разностью вандерваальсовых составляющих, получаем приближенно

$$L \simeq E'_{ii} - E_{ii}. \quad (\text{V.6})$$

Подставляя для E'_{ii} и E_{ii} электростатические выражения типа уравнений Борна—Майера для энергии решетки, находим

$$L = -\frac{a(\epsilon')^2}{R'} \left(1 - \frac{\rho'}{R'}\right) + \frac{A\epsilon^2}{R} \left(1 - \frac{\rho}{R}\right). \quad (\text{V.7})$$

Здесь a — константа Маделунга молекулы, A — константа Маделунга кристалла. Их значения для многих веществ можно отыскать в соответствующих таблицах главы II. Далее, учитывая, что величина ρ/R для равновесных межатомных расстояний порядка $1/10$ и что как ионности связей ϵ' , так и межатомные расстояния R' в газовой фазе обычно меньше, чем в твердой, положим

$$\frac{a(\epsilon')^2 \rho'}{(R')^2} - \frac{A\epsilon^2 \rho}{R^2} \simeq 0$$

и получим окончательно следующее приближенное выражение:

$$L \simeq \frac{(A-a)\epsilon^2}{R}, \quad (\text{V.8})$$

или

$$\epsilon = \sqrt{LR/(A-a)}.$$

Если L выражается в ккал/моль, а R в Å, то

$$\epsilon = 0,055 \sqrt{LR/(A-a)}.$$

Этот метод определения степени ионности связи и, следовательно, эффективных зарядов атомов из данных о теплотах сублимации кристаллов был предложен в работах автора [22, 23].

Результаты оценок эффективных зарядов атомов почти в 120 кристаллах по известным теплотам сублимации приведены в таблицах V.2 и V.3. Теплоты

сублимации были взяты из справочников или рассчитаны по другим термохимическим характеристикам, например, как разности экспериментальных значений энергий атомизации кристаллов и энергий диссоциации соответствующих молекул. Эти величины обычно содержат ошибку порядка нескольких ккал/моль, поэтому последняя цифра значений L , приведенных в таблицах, дается, как всегда, для согласования с термохимическими величинами. Межатомные расстояния были взяты большей частью из структурных справочников, а иногда рассчитывались с помощью таблиц ионных и атомных радиусов. Конфигурация большинства молекул типа MX_2 предполагается линейной, так как угольковое строение установлено экспериментально лишь для дигалогенидов свинца и олова ($\angle \text{XMX} = 95^\circ$), а также для CaF_2 , SrF_2 , SrCl_2 и всех галогенидов Ва [24]. О. П. Чаркин и М. Е. Дяткина [25] объяснили теоретически этот факт, рассчитав энергии валентных состояний соответствующих элементов. По их рекомендации мы приняли $\angle \text{XBaX} = 120^\circ$ и $\angle \text{X(Ca, Sr)X} = 140^\circ$. Все молекулы типа MX_3 считались плоскими симметричными, с атомами X в углах равностороннего треугольника, хотя экспериментальные доказательства такого строения имеются только для AlF_3 и AlCl_3 . Теплоты сублимации этих соединений были рассчитаны в предположении, что пар содержит лишь мономеры. Предполагалось также линейное строение молекулы Al_2O_3 , которая экспериментально в парах не обнаружена.

Т а б л и ц а V.2

Эффективные заряды атомов в кристаллах со структурами трехмерных каркасов и к.ч. катионов 6 и 8

Соединение	Структурный тип	Теплота сублимации, ккал/моль	Эффективные заряды	Соединение	Структурный тип	Теплота сублимации, ккал/моль	Эффективные заряды
LiF	NaCl	65,0	$\pm 0,73$	TiO ₂	TiO ₂	146,2	1,60; -0,80
NaCl	NaCl	54,5	$\pm 0,79$	MoO ₂	TiO ₂	139,2	1,60; -0,80
KCl	NaCl	52,8	$\pm 0,83$	WO ₂	TiO ₂	148,0	1,64; -0,82
KI	NaCl	47,2	$\pm 0,79$	MnF ₂	TiO ₂	45,2	0,94; -0,47
RbBr	NaCl	49,4	$\pm 0,84$	NiF ₂	TiO ₂	67,0	1,10; -0,55
TlCl	CsCl	32,3	$\pm 0,65$	VO ₂	TiO ₂	(66,0)	1,10; -0,55
TlBr	CsCl	32,7	$\pm 0,65$	Al ₂ O ₃	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	201,4	1,23; -0,82
TlI	GsCl	32,4	$\pm 0,68$	MgF ₂	MgF ₂	86,0	1,24; -0,62
LiH	NaCl	55,1	$\pm 0,59$	CaCl ₂	CaCl ₂	81,0	1,44; -0,72
NaN	NaCl	55,3	$\pm 0,65$	CaBr ₂	CaCl ₂	72,0	1,38; -0,69
KH	NaCl	44,0	$\pm 0,62$	CaF ₂	CaF ₂	106,0	1,38; -0,69
AgCl	NaCl	53,6	$\pm 0,77$	BaF ₂	CaF ₂	93,0	1,36; -0,68
AgBr	NaCl	49,0	$\pm 0,75$	SrF ₂	CaF ₂	100,0	1,38; -0,69
MgO	NaCl	136,8	$\pm 1,08$	SrCl ₂	CaF ₂	78,9	1,36; -0,68
CaO	NaCl	137,1	$\pm 1,15$	CdF ₂	CaF ₂	74,4	1,16; -0,58
SrO	NaCl	126,7	$\pm 1,13$	$\beta\text{-PbF}_2$	CaF ₂	53,0	1,04; -0,52
BaO	NaCl	101,9	$\pm 1,06$	Li ₂ O	CaF ₂	111,1	0,66; -1,32
CdO	NaCl	60,5	$\pm 0,75$	Na ₂ O	CaF ₂	63,2	0,55; -1,10
FeO	NaCl	124,4	$\pm 1,03$	UO ₂	CaF ₂	160,6	1,76; -0,88
MnO	NaCl	120,1	$\pm 1,03$	ZrO ₂	CaF ₂	177,0	1,68; -0,84
NiO	NaCl	120,6	$\pm 1,00$	AlF ₃	ReO ₃	71,0	1,26; -0,42
PbSe	NaCl	46,2	$\pm 0,75$	MoO ₃	ReO ₃	97,0	1,50; -0,50
PbS	NaCl	60,2	$\pm 0,84$	WO ₃	ReO ₃	125,0	1,68; -0,56
PbTe	NaCl	46,5	$\pm 0,77$				
TiO	NaCl	139	$\pm 1,08$				

Если, кроме того, допустить, что все межатомные расстояния в этой молекуле одинаковы, то ее константа Маделунга оказывается равной 18,50.

В табл. V.2 приведены результаты расчетов по формуле (V.8) эффективных зарядов атомов в кристаллах наиболее ионных соединений с координационными структурами и высокими к. ч. 6 и 8 (структурные типы CsCl, NaCl, TiO₂, CaF₂, ReO₃ и некоторые другие). В этих кристаллах связи делокализованы, валентности атомов значительно меньше к. ч. и могут считаться равными валентностям в молекулах пара. Тогда предположение о близости величин ковалентных вкладов в энергию атомизации, необходимое для перехода от (V.5) к (V.6) выполняется для этих соединений с хорошей точностью, что позволяет надеяться на удовлетворительные результаты расчетов. Действительно, сравнение рассчитанных значений эффективных зарядов из табл. V.2 с данными других методов (см. последующие разделы настоящей главы) показывает, что отклонения обычно не превышают 0,1—0,2 единицы электростатического заряда.

С несколько иным положением мы встречаемся при анализе результатов табл. V.3. В ней приведены соединения со слоистыми и цепочечными структурами, а также с низкими к. ч. (структурные типы ZnS, SiO₂, CdI₂ и другие). Сейчас имеется достаточно веских оснований для того, чтобы считать, что в этих случаях происходит значительная перестройка типа связи и валентных

Таблица V.3

Верхние пределы для эффективных зарядов атомов в кристаллах со слоистыми и цепочечными структурами (и трехмерными структурами с к.ч. катиона не больше 4)

Соединение	Структурный тип	Теплота сублимации, ккал/моль	Эффективные заряды	Соединение	Структурный тип	Теплота сублимации, ккал/моль	Эффективные заряды
AgI	ZnS	47,0	±0,79	CdBr ₂	CdI ₂	36,2	1,14; -0,57
CuBr	ZnS	54,1	±0,79	MgCl ₂	CdI ₂	52,6	1,26; -0,63
CuCl	ZnS	57,0	±0,78	FeCl ₂	CdI ₂	47,5	1,16; -0,58
CuI	ZnS	52,9	±0,80	NiCl ₂	CdCl ₂	59,1	1,34; -0,67
BeO	ZnS (гекс.)	171,9	±1,15	NiBr ₂	CdCl ₂	60,4	1,40; -0,70
ZnO	ZnO	83,0	±0,88	CoCl ₂	CdCl ₂	61,7	1,38; -0,69
ZnS	ZnS (куб.)	47,0	±0,72	MnCl ₂	CdCl ₂	55,0	1,34; -0,67
CdS	ZnS	34,8	±0,64	ZnCl ₂	CdCl ₂	38,0	1,10; -0,55
CdSe	ZnS	18,0	±0,47	ZnBr ₂	CdCl ₂	31,3	1,02; -0,51
HgS	ZnS	25,8	±0,56	ZnI ₂	CdCl ₂	28,6	1,02; -0,51
HgSe	ZnS	22,3	±0,54	CaI ₂	CdCl ₂	52,1	1,52; -0,76
SiO ₂	β-SiO ₂	135,0	1,68; -0,84	MgBr ₂	CdCl ₂ (?)	55,4	1,42; -0,71
GeO ₂	β-SiO ₂	131,0	1,76; -0,88	MgI ₂	CdCl ₂ (?)	39,2	1,24; -0,62
BeF ₂	β-SiO ₂	55,0	1,08; -0,54	FeBr ₂	CdI ₂	46,7	1,32; -0,66
BeCl ₂	BeCl ₂ (SiS ₂)	33,0	1,16; -0,58	FeI ₂	CdI ₂	44,7	1,36; -0,68
TiCl ₂	TiCl ₂	61,5	1,48; -0,74	MnBr ₂	CdI ₂	45,0	1,32; -0,66
SrBr ₂	SrBr ₂	73,1	1,48; -0,74	MnI ₂	CdI ₂	31,0	1,14; -0,57
BaCl ₂	SrBr ₂	73,0	1,42; -0,71	PbI ₂	CdI ₂	41,2	1,30; -0,65
BaBr ₂	SrBr ₂	74,0	1,46; -0,73	CdI ₂	CdI	32,9	1,14; -0,57
PbCl ₂	SrBr ₂	44,0	1,06; -0,53	HgBr ₂	CdI ₂	20,0	0,92; -0,46
PbBr ₂	SrBr ₂	41,0	1,04; -0,52	HgI ₂	CdI ₂	19,0	0,92; -0,46
HgCl ₂	SrBr ₂	20,0	0,74; -0,37	AlCl ₃	AlCl ₃	26,0	1,20; -0,40
SnCl ₂	SrBr ₂	29,0	0,82; -0,41	GaCl ₃	AlCl ₃	17,6	1,05; -0,35
CdCl ₂	CdCl ₂	43,6	1,18; -0,59	CrCl ₃	AlCl ₃	60,0	1,89; -0,69

состояний атомов при испарении кристалла. Как мы уже отмечали, использование свободных орбиталей атомов М и неподеленных пар электронов атомов Х приводит, например, к гибридизации типа sp^3 валентных орбиталей и, как следствие, направленным тетраэдрическим σ -связям в кристаллах со структурой сфалерита. Если число связей на атом в этих кристаллах 4, то в молекуле ZnS лишь 2 (σ - и π -связь между Zn и S). В кварце SiO₂ атом Si может акцептировать на свои свободные d -орбитали неподеленные электронные пары O, что приводит к частичной двоевязности, появлению дополнительных ($d - p$) π -связей. В слоистых структурах в связях между слоями участвуют, помимо вандерваальсовых сил, взаимодействия типа Cl — Cl и I — I, в которых атомы тяжелых галогенов используют свои d -орбитали. Это подтверждается фактом отсутствия фторидов со слоистыми структурами. Следовательно, для второй группы соединений, вероятно, справедливо неравенство $(E'_k - E_k) > 0$ и, значит, формула (V.8) может дать лишь верхний предел параметра ионности ε . Поэтому результаты, приведенные в табл. V.3, следует рассматривать как верхние пределы истинных эффективных зарядов.

Сопоставление с другими способами определения эффективных зарядов атомов (разделы 4 и 5) подтверждает этот вывод: среднее отклонение увеличивается до 0,3. Ясно, что при этом уровне точности оценки эффективных зарядов сотые доли e_0 в значениях, приведенных в табл. V.2 и V.3, даются только с целью сравнения результатов друг с другом. Такое сравнение весьма определенно указывает на возрастание ошибки, которое происходит из-за пренебрежения членом $(E'_k - E_k)$ в (V.5) при переходе от соединений табл. V.2 к соединениям табл. V.3. Действительно, заряды в AgI оказываются больше, чем в AgCl, в NiCl₂ больше, чем в NiF₂, и т. д., что указывает на существенное значение ковалентного вклада в теплоты сублимации соединений последнего типа. Учет этого вклада становится необходимым для получения более реальных значений эффективных зарядов и расширения применимости метода.

Впрочем, ограничение возможных значений эффективных зарядов атомов некоторыми верхними пределами само по себе имеет определенное значение, так как для значительного числа способов определения эффективных зарядов отсутствуют «внутренние» пути оценки ошибок метода. Так, отдельные из приведенных в табл. V.1 оценок эффективных зарядов Zn в ZnS превышают 0,72 — верхний предел из табл. V.3. Это дает нам возможность заключить, что правильное значение эффективного заряда должно быть заключено в узком интервале 0,5—0,7 e_0 .

Особый случай, для которого достижима в принципе весьма высокая точность оценки «химических» эффективных зарядов, относится к интерпретации теплот сублимации молекулярных кристаллов. Отдельные молекулы в этих кристаллах обычно слабо связаны друг с другом, на что указывают небольшие теплоты сублимации и низкие температуры плавления и испарения. По этой же причине молекулы в кристалле практически не изменяют ни конфигурации, ни длин связей по сравнению с молекулами пара, т. е. предположение о неизменности характера связей внутри молекулы в процессе возгонки полностью справедливо в этом случае. Поэтому в общем выражении для теплоты сублимации (V.5) исчезают разности во второй и третьей скобках, так что получаем

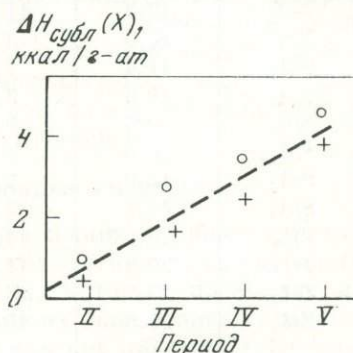
$$L = (E'_M - E_M) + (E'_B - E_B) = \Delta E_M + \Delta E_B. \quad (V.9)$$

Таким образом, только два энергетических эффекта — электростатический и вандерваальсовый — составляют межмолекулярное взаимодействие в таких кристаллах. Точное вычисление параметра ионности возможно тогда из уравнения

$$\varepsilon = 0,055 \sqrt{(L - \Delta E_B)R/(A - a)}. \quad (V.10)$$

Из (V.10) очевидно, что нужно вначале учесть вклад межмолекулярного вандерваальсового взаимодействия ΔE_B в теплоту сублимации кристалла. Эта задача может быть решена полностью теоретически, если известна структура кристалла. Однако точность расчетов дисперсионного взаимодействия [см. формулы (I.4) и (I.5)] еще недостаточно высока для сложных неорганических кристаллов из-за неопределенности в значениях таких параметров, как поляризуемость, характеристические энергии и т. д. Поэтому можно использовать простой эмпирический способ, основанный на том, что дисперсион-

Рис. 58. Теплота сублимации 1 г-ат инертного газа (крестики) или галоида в молекуле X_2 (кружочки) в зависимости от номера периода



ное взаимодействие зависит от общего числа электронов в атоме. Так, было показано [26], что теплота сублимации кристаллов инертногазовых элементов является почти линейной функцией номера периода (рис. 58), а параллельно этой линии и недалеко от нее располагаются атомные инкременты теплот сублимации других молекулярных веществ, в частности, галоидов типа X_2 ($X = F, Cl, Br, I$). Этот факт, а также то обстоятельство, что межмолекулярные расстояния галоген — галоген в большинстве молекулярных кристаллов очень близки к удвоенному вандерваальсовому радиусу галогена, позволяет дать оценки вклада одного атома галогена в общую дисперсионную энергию (ккал/г-атом): $F \sim 0,5$; $Cl \sim 1,8$; $Br \sim 2,6$; $I \sim 4,0$. Эти величины получены как средние значения $\Delta H_{субл}(X)$ на рис. 58 и довольно близки к найденным ранее в работе [26]. Используя этот простой приближенный способ учета ΔE_B , мы провели расчет по формуле (V.10) эффективных зарядов атомов для некоторых молекулярных галогенидов (см. табл. V.4). Все молекулы паров тетраэдрические ($a = 12,3256$), за исключением XeF_2 (линейная, $a = 3,50$) и XeF_4 (плоский квадрат, $a = 12,1716$). К сожалению, не для всех соединений, помещенных в табл. V.4, известны кристаллические структуры. Гильдебранд предположил [27], что $TiCl_4$, TiI_4 , $SnCl_4$ и $SnBr_4$ имеют структуру типа SnI_4 , поскольку в системах $SnCl_4 - SnBr_4$, $SnBr_4 - SnI_4$, $TiCl_4 - TiBr_4$ образуются непрерывные твердые растворы. Викофф допустил [28], кроме того, что $ZrCl_4$ и $ZrBr_4$ имеют ту же структуру. Последнему предположению, однако, противоречит заметное уменьшение параметра кубической ячейки при переходе от соединений Ti и Sn к соединениям Zr , несмотря на больший радиус последнего: например, $a(TiBr_4) = 11,25 \text{ \AA}$, $a(ZrBr_4) = 10,94 \text{ \AA}$ при $r(Ti^{4+}) = 0,60 \text{ \AA}$, $r(Zr^{4+}) = 0,72 \text{ \AA}$.

Кроме того, для тетрагалогенидов Zr характерны гораздо более высокие значения теплот сублимации, температур плавления и кипения, чем для соответствующих соединений Ti и Sn : например, $T_{пл}(TiBr_4) = 311^\circ \text{ K}$, $T_{пл}(SnBr_4) = 303^\circ \text{ K}$, $T_{пл}(ZrBr_4) = 723^\circ \text{ K}$ [27]. Итак, есть все основания для предположения, что $ZrCl_4$ и $ZrBr_4$ относятся к другому структурному типу, в котором кристаллизуется и $ZrI_4(HfI_4)$. По предварительным данным В. Клемма, сообщенным в работе Р. Хоппе [29], в этой кубической структуре тетраэдры молекул упакованы много более плотно, чем в SnI_4 (что объясняет

Таблица V.4

Эффективные заряды атомов в некоторых кристаллических галогенидах с молекулярной структурой

Кристалл	Структурный тип	L , ккал/моль	$L - \Delta E_B$, ккал/моль	$A - a$	R , Å	$z\varepsilon$
SiF ₄	SiF ₄	7,8	5,8	0,1633	1,56	1,64; -0,41
XeF ₂	XeF ₂	12,3	11,3	0,2992	1,98	0,94; -0,47
XeF ₄	XeF ₄	15,3	13,3	0,5256	1,93	1,54; -0,38
β -CBr ₄	SnI ₄	11,4	1,0	0,113	2,26	1,00; -0,25
TiCl ₄	SnI ₄	10,6	3,4	0,113	2,18	1,78; -0,44
TiI ₄	SnI ₄	(18)	9,0	0,113	2,58	1,49; -0,37
SnCl ₄	SnI ₄	10,5	3,3	0,113	2,30	1,80; -0,45
SnBr ₄	SnI ₄	13,0	2,6	0,113	2,44	1,65; -0,41
SnI ₄	SnI ₄	18,1	2,1	0,113	2,64	1,54; -0,38
ZrI ₄	ZrI ₄	29,0*	13,0	1,428	(2,85)	1,12; -0,28
HfI ₄	ZrI ₄	26,9	11,0	1,428	(2,84)	1,03; -0,26
ZrCl ₄	ZrI ₄	23,7	16,5	1,428	(2,53)	1,20; -0,30
ZrBr ₄	ZrI ₄	25,8	15,4	1,428	(2,66)	1,18; -0,29

* Теплота испарения.

и меньшие периоды ячейки), координация атомов металла приближается к октаэдрической и КМ соответственно значительно выше: $A_R(\text{SnI}_4) = 12,44$, $A_R(\text{ZrI}_4) = 13,75$. Дополнительным подтверждением этого предположения является то, что расчет ε по формуле (V.10) с $A - a = 0,133$ (как для структуры типа SnI₄) дает для ZrCl₄ и ZrBr₄ нереальные значения больше 1.

Как видно из табл. V.4, заряды атомов в галогенидах Ti, Sn и Zr довольно близки друг к другу, что противоречит предположению Гильдебранда [27] о значительно более ионном характере связи в соединениях Zr, чем в соединениях Ti и Sn. Более высокая термическая устойчивость соединений Zr объясняется, таким образом, прежде всего более плотной упаковкой молекул в кристалле, хотя не исключено, что КМ, приведенная Хоппе [29], слишком велика. Во всяком случае, остается много возможностей для уточнения намеченного здесь подхода.

Значительная часть молекулярных соединений, приведенных в табл. V.4, была рассчитана квантовохимическим методом МО ЛКАО. Известно, однако, что эффективные заряды атомов, определенные из анализа заселенностей отдельных АО, обнаруживают очень большие колебания в зависимости от выбора базисных АО (например, включение d -орбиталей центрального атома значительно понижает заряды). Поэтому едва ли целесообразно проводить сравнение с этими данными. Приведем, однако, лишь один пример, который непосредственно связан с выяснением происхождения теплоты сублимации молекулярных кристаллов. В работе [30] электростатический вклад в теплоту сублимации кристалла XeF₂ был выражен в форме (ккал/моль):

$$L - \Delta E_B = 45,2(z\varepsilon)_F^2.$$

Подстановка в это уравнение заряда фтора $(z\varepsilon)_F = -0,5$, найденного полуэмпирическим методом МО ЛКАО [30], дает 11,3 ккал/моль в полном согласии с соответствующим значением в табл. V.4. Авторы [30] оценили вклад дисперсионной энергии и отталкивания величиной порядка 2 ккал/моль, т. е. $L(\text{XeF}_2) = 13,3$ ккал/моль (по эксперименту — 12,3 ккал/моль). Сравнение зарядов во фторидах ксенона из табл. V.4 с рассчитанными из химических сдвигов энергий внутренних электронных уровней будет сделано ниже.

4. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ ЭНЕРГИЙ ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ АТОМОВ В СОЕДИНЕНИЯХ

В последние годы особенно интенсивно развивается направление в изучении химической связи и эффективных зарядов атомов, основанное на измерении сдвигов внутренних электронных уровней атомов, возникающих при образовании соединения (молекулы или кристалла). Смещение энергетического положения некоторого внутреннего уровня связанного атома относительно его свободного состояния называется химическим сдвигом. На практике обычно измеряется химический сдвиг относительно простого вещества, т. е. относительно уровней энергии атомов, соединенных ковалентной (металлической) связью. Существуют два экспериментальных пути измерения положений уровней и их сдвигов, которые принадлежат двум областям современной спектроскопии: фотоэлектронной и рентгеновской.

Рентгеноэлектронные спектры

Нарушая хронологический порядок изложения, удобнее начать с фотоэлектронной спектроскопии. Группа шведских ученых под руководством К. Зигбана разработала в 60-е годы метод [31], который позволяет измерять непосредственно энергии связи внутренних электронов атома в кристалле (молекуле). Монохроматическое рентгеновское (обычно $MgK\alpha$ или $AlK\alpha$) или ультрафиолетовое излучение выбрасывает из вещества фотоэлектроны. Их кинетическая энергия $E_{кин}$ измеряется в электронном спектрометре. Затем определяется энергия связи электрона E_{nl} на уровне nl (n — главное, l — орбитальное квантовые числа) атома в исследуемом веществе в соответствии с очевидным уравнением

$$E_{nl} = E_x - E_{кин}, \quad (V.11)$$

где E_x — энергия падающего рентгеновского (ультрафиолетового) излучения. В дальнейшем мы будем рассматривать лишь рентгеноэлектронную спектроскопию, оставляя в стороне другие ветви фотоэлектронной спектроскопии: с ультрафиолетовым возбуждением, возбуждением электронным пучком, Оже-спектроскопию и т. д.

Хотя определение собственно энергетических положений электронных уровней является главной задачей метода, наибольший интерес химиков и кристаллохимиков вызывает измерение химических сдвигов ΔE_{nl}

$$\Delta E_{nl} = E_{nl} - E'_{nl}, \quad (V.12)$$

где E'_{nl} — энергетическое положение nl -уровня в кристалле сравнения (обычно в кристалле простого вещества). Еще в первых работах [31] экспериментально было установлено, что химические сдвиги ΔE_{nl} весьма значительны по величине. На рис. 59 показаны относительные смещения положений $1s$ -уровня Be, которые достигают 2,8 эв (64 ккал) в BeO и 4,9 эв (113 ккал) в BeF_2 относительно металлического бериллия. На рис. 60 можно видеть, что смещение $1s$ -уровня S составляет почти 8 эв (180 ккал) в сульфиде Na относительно сульфата. Кроме того, существует отчетливая корреляция между химическими сдвигами и степенью окисления (валентностью). Обратим внимание также на то, что два сорта S в тиосульфате $Na_2S_2O_3$ (сульфидная и сульфатная) дают две отдельные линии, отодвинутые друг от друга почти на 7 эв. Отсюда следует, что рентгеноэлектронные спектры весьма чувствительны к химическому состоянию элемента. Рис. 61 иллюстрирует практически линейную связь между сдвигами $1s$ -уровня и эффективными зарядами S в различных соединениях [31]. Заряды были определены с помощью концепции ЭО Полинга. Однако задача состоит в том, чтобы интерпретировать многочисленные к настоящему времени экспериментальные данные по химическим

сдвигам независимо от других методов количественной оценки характера связи.

Первый этап теоретического анализа заключается в сравнении наблюдаемых сдвигов внутренних уровней с теми их сдвигами, которые возникают при ионизации свободного атома. Понять происхождение этих сдвигов на примере свободного атома довольно просто: удаление валентного электрона, облако которого проникает в глубь атома вплоть до ядра, т. е. экранирует от него все другие электроны, включая самые внутренние, уменьшает частично

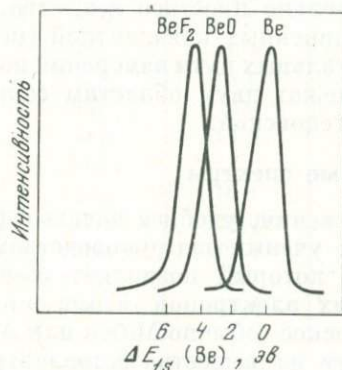


Рис. 59. Относительные положения 1s-уровня Be в металлическом Be, BeO и BeF₂

это экранирование, и, следовательно, увеличивает энергию связи всех электронов. При добавлении в валентную оболочку электрона, т. е. при превращении атома в отрицательный ион, возникает эффект противоположного знака: экранирование внутренних электронов увеличивается и уменьшаются E_{nl} всех электронов. Этот этап расчетов обычно называется приближением свободного иона, а рассчитанные сдвиги уровней — ионными сдвигами $\Delta E_{nl}^{\text{и}}$. Такие расчеты можно провести, если известны волновые функции атома и его ионов, полученные, например, методом самосогласованного поля Хартри — Фока (ССП АО). Используются три варианта теоретического расчета ионных сдвигов $\Delta E_{nl}^{\text{и}}$: 1) приближение теоремы Купманса, 2) изменение полной энергии при ионизации; 3) усовершенствованная модель «заряженной сферы». Разработаны также полуэмпирические способы оценки $\Delta E_{nl}^{\text{и}}$.

В так называемом приближении теоремы Купманса предполагается, что потенциал ионизации электронного nl -уровня в атоме или ионе равен (по абсолютной величине) одноэлектронной энергии ε_{nl} этого уровня в методе СП. Это приближение соответствует вертикальной ионизации, когда изме-

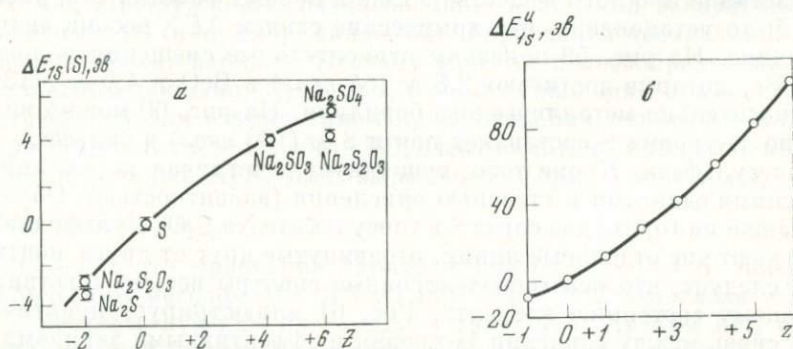


Рис. 60. Сдвиг 1s-уровня серы

а — в соединениях S в зависимости от степени окисления; б — при ионизации S, рассчитано в приближении свободного иона

нением всех остальных одноэлектронных волновых функций при удалении фотоэлектрона из атома пренебрегают. Ионный сдвиг уровня nl равен, таким образом,

$$\Delta E_{nl}^{\text{и}} = \varepsilon_{nl}^{\text{и}} - \varepsilon_{nl}^{\text{ат}}. \quad (\text{V.13})$$

Второй вариант теории требует более полного расчета: сначала вычисляется полная энергия нейтрального атома (вообще начального состояния), затем иона, из nl -подоболочки которого удален один электрон. Разность этих

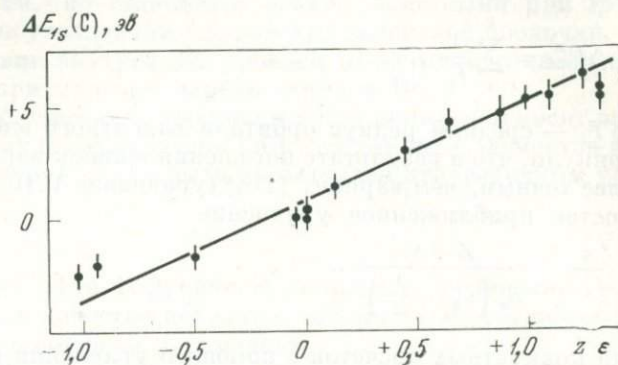


Рис. 61. Корреляция сдвига ΔE_{1s} в соединениях углерода и эффективного заряда z (оценка с помощью концепции ЭО Полинга)

полных энергий есть потенциал ионизации электрона на nl -уровне нейтрального атома $E_{nl}^{\text{ат}}$. Тот же расчет повторяется и для иона. Энергия, требующаяся для удаления электрона с nl -уровня этого иона, $E_{nl}^{\text{и}}$ сравнивается с предыдущим результатом, разность между ними и есть ионный сдвиг $\Delta E_{nl}^{\text{и}}$:

$$\Delta E_{nl}^{\text{и}} = E_{nl}^{\text{и}} - E_{nl}^{\text{ат}}. \quad (\text{V.14})$$

Этим способом получается оценка «адиабатического» потенциала ионизации, которая учитывает перестройку (релаксацию) электронных уровней после ионизации.

Третий путь предполагает применимость модели «заряженной сферы» [31], по которой каждый электрон создает внутри атома потенциал e_0/r (r — средний радиус орбитали). Тогда сдвиг всех уровней при удалении электрона, находившегося на валентной орбитали радиуса r_{nl} , равен

$$\Delta E_{nl}^{\text{и}} = \frac{e_0^2}{r_{nl}} \quad (\text{V.15})$$

и для k -кратной ионизации $\Delta E_{nl}^{\text{и}} = ke_0^2/r_{nl}$.

Классические радиусы (атомные и ионные) нельзя использовать для конкретных расчетов, претендующих на достаточную точность. Квантовомеханический вариант этой модели выражается уравнением

$$\Delta E_{nl}^{\text{и}} = \sum_i^k \int \varphi(r_i) \frac{1}{r_i} \varphi^*(r_i) d\tau = \sum_i^k \left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle, \quad (\text{V.16})$$

где $\varphi(r_i)$ — волновая функция i -валентного электрона. В работе [32] для расчета сдвигов уровней элементов от Li до Cl были использованы точные волновые функции самосогласованного поля (АО ССП). Если, однако, описать радиальное электронное распределение с помощью АО слейтеровского типа (САО):

$$\varphi(r) = Nr^{n_*-1} \exp[-(Z-S)r/n_*],$$

где N — нормировочный множитель, n_* — эффективное главное квантовое число, Z — заряд ядра, S — константа экранирования, то получим

следующее простое выражение для квантовомеханического среднего

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z - S}{n_*^2}. \quad (\text{V.17})$$

Другой, менее строгий, вариант модели заряженной сферы был предложен в работе [33]. Он заключается в расчете квантовомеханического среднего значения оператора $\langle r \rangle \equiv \bar{r}$ и представлении сдвига уровней при ионизации атома в виде

$$\Delta E_{nl}^n = \sum_i^k \frac{1}{\bar{r}_i}, \quad (\text{V.18})$$

где \bar{r}_i — средний радиус орбитали валентного электрона. Авторы [33] подчеркнули, что в результате погашения ошибок вариант $(1/\bar{r}_i)$ может быть даже более точным, чем вариант $\langle 1/r_i \rangle$ (уравнение V.16). Применяя САО, получим простое приближенное уравнение

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{Z - S}{n_* \left(n_* + \frac{1}{2} \right)}. \quad (\text{V.19})$$

Для конкретных расчетов с помощью уравнений (V.17) и (V.19) следует использовать значения n_* и S из работы [34], в которой они были найдены путем сопоставления этих формул с точными решениями методом ССП.

Наконец, сдвиг внутреннего уровня атома при k -кратной ионизации может быть определен эмпирическим путем на основе следующих рассуждений [35]. Необходимо, очевидно, затратить одинаковую энергию для двух процессов ионизации некоторого атома: 1) сначала удаляется k внешних электронов, затем электрон внутренней, например, $1s$ -оболочки; 2) сначала удаляется электрон $1s$ -оболочки, затем k внешних электронов. Баланс энергии записывается в виде:

$$E'_{1s} + \sum_i^k I_i = E_{1s} + \sum_i^k I'_i, \quad (\text{V.20})$$

где E_{1s} — энергия $1s$ -уровня в нейтральном, E'_{1s} — в k -кратно ионизированном атоме, $\sum_i^k I_i$ — энергия, необходимая для удаления k валентных электронов атома (т. е. сумма k последовательных потенциалов ионизации),

а $\sum_i^k I'_i$ — энергия, необходимая для удаления k валентных электронов из иона с электронной вакансией (дыркой) на $1s$ -уровне. С другой стороны, дырка в одной из внутренних оболочек атома, если он не слишком легкий, практически эквивалентна увеличению заряда ядра на 1. Поэтому в хорошем приближении энергия ионизации такого иона элемента номера Z равна сумме потенциалов ионизации, кроме первого, элемента с зарядом ядра $Z + 1$

$$\sum_i^k I'_i(Z) = \sum_i^{k+1} I_i(Z + 1) - I_1(Z + 1). \quad (\text{V.21})$$

Это приближение называется обычно приближением эквивалентных остовов.

Обратим внимание на то, что вариант $1/\bar{r}$ (V.18) использовался авторами [33] для расчета последовательных потенциалов ионизации всех элементов со средней ошибкой около 5%. Поэтому мы предполагаем, что приближенной оценкой сдвигов внутренних уровней при k -кратной ионизации является про-

сто разность между I_h и I_1 , которые для большинства элементов известны и табулированы. Все перечисленные выше способы расчета сдвигов внутренних уровней на примере атома S приведены в табл. V.5.

Из таблицы следует вывод, что все варианты расчета дают очень близкие значения ионных сдвигов. Более существенные изменения в величинах сдвигов происходят, если учесть переход атома в валентное состояние (ВС), т. е. промотирование и гибридизацию его валентных орбиталей (последние столбцы табл. V.5) [31]. Они, однако, еще довольно малы, как можно видеть на примере серы при sp^n -гибридизации, но становятся весьма заметными при sp^{ndm} -гибридизации и растут при увеличении d -характера валентной оболочки. Существенно также, что сдвиг внутренних уровней относительно свободного атома появляется даже при нулевом заряде атома в ВС.

Как видно из рис. 60, б, смещение $1s$ -уровня S при ионизации носит параболический характер. Нами было показано [36], что для всех элементов ионный сдвиг внутренних уровней может быть представлен квадратичным уравнением типа

$$\Delta E_{nl}^i = az + bz^2, \tag{V.22}$$

где z — степень ионизации. Для $1s$ -уровня S, например, уравнение (V.22) становится, если принять в качестве исходных данных (в эв) смещение при «вертикальной» ионизации (теорема Купманса):

$$\Delta E_{1s}^i(S) = 11,0z + 1,2z^2. \tag{V.23}$$

Эта функция изображена на рис. 60, б. Для других внутренних уровней значения параметров в уравнении (V.23) остаются практически те же. Рассчитанные по уравнению (V.23) значения сдвигов приведены в табл. V.5 в столбце под номером 2. Сравнивая их со значениями в столбце под номером 1 (исходные величины), видим, что ошибка уравнения (V.23) не превышает нескольких десятых электрон-вольт, что вполне сопоставимо с обычными экспериментальными ошибками в измерениях сдвигов (около $\pm 0,3$ эв).

В табл. V.6 приводятся значения параметров a и b уравнения (V.22) для элементов от Li до Ba. Для элементов от Li до Kг они получены нами об-

Т а б л и ц а V.5

Сравнение различных вариантов расчета ионного сдвига $1s$ -уровня атома S при последовательном удалении его валентных электронов (эв)

Ионный заряд	Способ расчета							Учет гибридизации		
	1	2	3	4	5	6	7	sp^3	$s^{1,2}p^{3,6}d^{1,2}$	sp^2d^2
-1	-9,2	-9,8	-11,3	-8,9	—	-10,9	-6,8	-10,8	1,0	—
0	0	0	0	0	0	0	0	0,8	7,4	14,0
+1	12,3	12,2	13,8	12,2	13,1	13,4	13,0	14,8	19,7	26,0
+2	27,1	26,8	29,8	—	26,6	29,9	24,6	30,9	34,3	—
+3	44,0	43,8	48,1	—	39,8	48,4	37,0	49,0	51,2	—
+4	62,9	61,9	68,5	61,5	65,3	68,8	62,1	69,0	—	—
+5	84,2	83,0	—	84,0	81,2	93,1	77,7	—	—	—
+6	109,1	109,2	115,0	108,5	—	119,3	—	115,0	—	—

Примечание. Расчет проведен следующими способами: 1 — теорема Купманса метода ССП; 2 — интерполяционная формула (V.23); 3 — изменение полной энергии при ионизации (метод ССП); 4 — усовершенствованная модель заряженной сферы (вариант $\langle 1/r \rangle$); 5 — усовершенствованная модель заряженной сферы (вариант $1/\bar{r}$); 6 — приближение эквивалентных осгосов [35]; 7 — разность потенциалов ионизации валентных электронов.

значений z . При $z = 1$ получаем из сравнения (V.22) и (V.24)

$$a + b = c. \quad (\text{V.25})$$

Теоретические расчеты неизбежно связаны с ошибками, особенно из-за применения теоремы Кушманса, т. е. неучета эффектов релаксации, электронной корреляции и т. д. Поэтому можно надеяться на то, что эмпирические способы расчета окажутся, по крайней мере в настоящее время, более точными. Используя хорошо известный экспериментальный факт приблизительного равенства сдвигов всех внутренних уровней при удалении валентных электронов, можно сравнить непосредственно измеренные энергии уровней в нейтральных атомах и ионах. Значения энергий всех электронных уровней для всех элементов с точностью не хуже 2 эв приведены в недавней работе В. Лотца [40]. Сопоставляя, например, энергию 1s-уровня нейтрального Be (115 эв) с потенциалом ионизации Be^{2+} (электронная конфигурация $1s^2$), равным 153,8 эв, найдем, что сдвиг составляет почти 39 эв, т. е. параметр c уравнения (V.24) для Be ~ 19 эв. Подобным образом, сравнение энергии 5s-электронов Xe (23,4 эв) с потенциалом ионизации Xe^{6+} (96 эв), электронная конфигурация которого $[\text{Pd}] 5s^2$, дает смещение около 72 эв, т. е. в случае удаления внешних p -электронов параметр c близок к 12 эв. Полученные подобным путем сдвиги для ряда элементов приведены в табл. V.7. Можно видеть, что они существенно отличаются от данных табл. V.6, обычно в сторону увеличения значений сдвигов, особенно для элементов

Таблица V.7

Эмпирические значения параметра c уравнения (V.24) для сдвига внутренних уровней при удалении s - и p -валентных электронов (эв)

Элемент	Внешняя орбиталь	c	Элемент	Внешняя орбиталь	c	Элемент	Внешняя орбиталь	c
3.Li	s	17	18.Ag	p	15	48.Cd	s	10
4.Be	s	19	19.K	s	13	49.In	s, p	12
5.B	s, p	22	20.Ca	s	12	50.Sn	s, p	11
6.C	s, p	26	29.Cu	s	10	51.Sb	p	10
7.N	p	19	30.Zn	s	13	52.Te	p	10
8.O	p	21	31.Ga	s, p	15	53.I	p	11
9.F	p	24	32.Ge	s, p	14	54.Xe	p	12
10.Na	s	13	33.As	p	11	55.Cs	s	12
12.Mg	s	13	34.Se	p	12	56.Ba	s	10
13.Al	s, p	14	35.Br	p	13	79.Au	s	9
14.Si	s, p	15,(5)	37.Rb	s	13	80.Hg	s	11
15.P	p	12	38.Sr	s	11	81.Tl	s, p	10
16.S	p	13	47.Ag	s	12	82.Pb	s, p	10
17.Cl	p	14						

первых групп каждого периода. Подтверждение достаточной точности этих оценок мы получаем из сравнения с наиболее точными теоретическими расчетами. В работе [41] численным решением уравнений Хартри — Фока найдены значения сдвигов внутренних уровней элементов IVa группы при удалении валентного s -электрона. Они оказались следующими (эв): C $1s - 27$, Si $2p - 15,5$, Ge $2p - 14,5$, Sn $3d - 12$, Pb $4f - 11$.

Соответствующие значения из табл. V.7: 26; 15,5; 15; 11 и 10 эв, что согласуется с теоретическими расчетами в пределах 1 эв. Заметим, что эмпирические оценки сдвигов при удалении s - и p -валентных электронов показывают их поразительное постоянство, они изменяются лишь в пределах 10—15 эв

Т а б л и ц а V.8

Приближенные значения сдвига (ϵ) внутреннего электронного уровня при удалении внешнего электрона для тяжелых элементов ($\epsilon\theta$)

Элемент	Внешняя орбиталь	ϵ	Элемент	Внешняя орбиталь	ϵ	Элемент	Внешняя орбиталь	ϵ	
57.Ln—71.Lu	<i>s</i>	6	77.Ir	<i>s</i>	9	87.Fr	<i>s</i>	(4)	
	<i>d</i>	12		<i>d</i>	16		88.Ra	<i>s</i>	5,5
	<i>f</i>	18		<i>s</i>	9		89.Ac	<i>s</i>	6
72.Hf	<i>s</i>	7	78.Pt	<i>d</i>	16	90.Th	<i>s</i>	5,5	
	<i>d</i>	12		<i>s</i>	11		<i>d</i>	9	
73.Ta	<i>s</i>	8	79.Au	<i>d</i>	17	91.Pa	<i>s</i>	6	
	<i>d</i>	13		<i>s</i>	9,5		<i>f</i>	18	
74.W	<i>s</i>	8	80.Hg	<i>s, p</i>	10	92.U—94.Pu	<i>s</i>	6	
	<i>d</i>	14		<i>s, p</i>	8,5		<i>f</i>	20	
75.Re	<i>s</i>	8	82.Pb	<i>s, p</i>	9	95.Am—100.Fm	<i>s</i>	6,5	
	<i>d</i>	15		<i>s, p</i>	9		<i>f</i>	22—24	
76.Os	<i>s</i>	8,5	84.Po	<i>s, p</i>	10	101.Md—103.Lw	<i>s</i>	7	
	<i>d</i>	15		<i>s, p</i>	10		<i>f</i>	25—27	

(за исключением элементов второго периода, для которых сдвиги существенно выше).

Значения параметра ϵ для тяжелых элементов с $Z \geq 57$ получены нами с использованием усовершенствованной модели заряженной сферы в варианте (1/7) по данным [33] и приведены в табл. V.8. Можно видеть, что сдвиги при удалении валентных *f*-электронов значительно превышают сдвиги не только за счет удаления *s*- и *p*-электронов, что впервые было подчеркнуто Фэдли и др. [42], но и *d*-электронов.

После получения оценок сдвигов внутренних уровней для всех элементов в приближении свободного иона интересно сопоставить их с экспериментально измеренными сдвигами для различных соединений. Сравнение рис. 60, *a* и 60, *b* сразу показывает, что смещения внутренних уровней при ионизации более чем на порядок превышают значения экспериментальных сдвигов для соответствующих степеней окисления. Прямое сопоставление этих сдвигов приводит к слишком малым эффективным зарядам на атоме серы: даже в сульфатах он приобретает заряд не более $+0,5$. Эти факты приводят к выводу о существовании другого эффекта, который значительно влияет на смещение внутренних электронных уровней в кристалле. Он называется эффектом кристаллического поля, или маделунговской поправкой [31], и возникает в результате электростатического взаимодействия зарядов на всех атомах в кристаллической решетке с внутренним электронным уровнем *nl* рассматриваемого атома. Таким образом, выражение для химического сдвига становится суммой двух членов — ионного сдвига ΔE_{nl}^H и маделунговской поправки ΔE_{nl}^M

$$\Delta E_{nl} = \Delta E_{nl}^H + \Delta E_{nl}^M. \quad (V.26)$$

Знаки обоих вкладов в (V.26) противоположны. Это легко понять из следующих рассуждений: положительный ион, ионизация которого увеличивает энергию связи электронов на внутренних орбиталях ($\Delta E_{nl}^H > 0$), находится в поле отрицательного маделунговского потенциала, который, взаимодействуя с отрицательными зарядами электронов по закону Кулона, изменяет

энергию каждого из них на величину $\Delta E_{nl}^M < 0$. Для отрицательного иона знаки обоих вкладов в (V.26), очевидно, меняются местами. Теперь становится понятной небольшая относительно ΔE_{nl}^M величина экспериментальных сдвигов ΔE_{nl} , так как оба эффекта, обуславливающие их, в значительной степени компенсируют друг друга. Итак, учет маделунговской поправки оказывается совершенно необходимым.

Для изолированных молекул с известной геометрической конфигурацией это довольно простая задача, так как электростатические потенциалы могут быть легко рассчитаны (см. табл. II.15). Так, для фторидов ксенона, химические сдвиги линии $\text{Xe}3d_{5/2}$ которых точно измерены в работе [43] и приведены в табл. V.9, получаем простое уравнение:

$$\Delta E (\text{Xe}3d_{5/2}) = cz\varepsilon - \frac{14,4z\varepsilon}{R_{\text{Xe-F}}}, \quad (\text{V.27})$$

где z — число атомов F в молекуле XeF_z (один атом O условно считаем эквивалентным двум атомам F), ε — степень ионности связи. Очевидно, z соответствует парциальной КМ в позиции Xe, а ε — заряду F. Параметр c (из табл. V.7, см. также в тексте выше об эмпирических оценках) около 11 эв. Результаты расчета $z\varepsilon$ (Xe) и $-z\varepsilon$ (F) = ε приведены в табл. V.9.

Заметим, что простая модель приводит к разумным значениям зарядов. Они хорошо согласуются с термохимическими оценками (см. табл. V.4 для XeF_2 и XeF_4). Квантовохимические расчеты в различных приближениях дают большой диапазон зарядов на атомах во фторидах Xe. Так, для F в разных соединениях: $-0,25$ — $-0,80$ (XeF_2 , XeF_4), $-0,44$ — $-0,58$ (XeF_6) [44, 45]. Во всяком случае, не вызывает разногласий тенденция к уменьшению степени ионности ε с ростом z в согласии с табл. V.9.

Таблица V.9

Эффективные заряды атомов во фторидах ксенона

Молекула	$\Delta E(\text{Xe}3d_{5/2}), \text{ эв}$	$R, \text{ \AA}$	$z\varepsilon$	ε	Молекула	$\Delta E(\text{Xe}3d_{5/2}), \text{ эв}$	$R, \text{ \AA}$	$z\varepsilon$	ε
XeF_2	$2,95 \pm 0,13$	2,00	0,8	0,40	XeOF_4	$7,02 \pm 0,18$	1,9	2,1	0,35
XeF_4	$5,47 \pm 0,18$	1,95	1,5	0,37	XeF_6	$7,88 \pm 0,18$	1,89	2,3	0,38

Перейдем теперь от изолированных молекул к рассмотрению ситуации в кристаллах. Как следует из классической ионной теории (см. главу II), потенциал, который создается всем кристаллическим окружением в точке i -узла, может быть представлен в виде:

$$V(i) = \frac{\alpha_R(i) z_i}{R}, \quad (\text{II.40})$$

где z_i — заряд i -атома, $\alpha_R(i)$ — приведенная парциальная КМ, отнесенная к кратчайшему расстоянию R в структуре. С потенциалом типа (II.40) получаем для маделунговской поправки

$$\Delta E_{nl}^M = \frac{\alpha_R \cdot z\varepsilon_0^2}{R}. \quad (\text{V.28})$$

В этом «точечном» приближении, помимо представления об отдельных ионах как о точечных зарядах, предполагается, что внутренний электрон i -иона локализуется в точке пространства, совпадающей с ядром атома. Очевидно, что эта модель не очень точна, так как на самом деле каждый электрон размазан вокруг своего ядра электронным облаком определенной плотности. Степень пригодности точечного приближения (V.28) была исследована

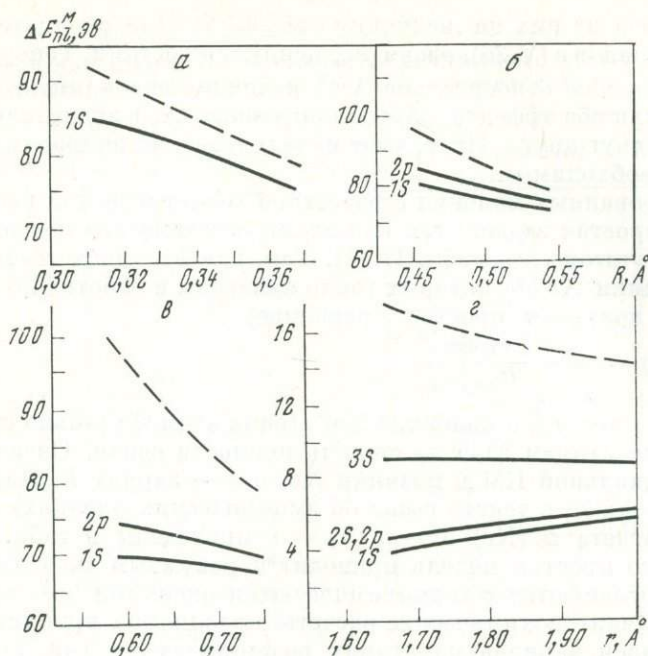


Рис. 62. Маделунговский сдвиг внутренних электронных уровней ионов Be^{2+} (а), Al^{3+} (б), Ti^{4+} (в) и S^{2-} (г) в зависимости от радиуса модельной сферы. Пунктиром показано «точечное» приближение

в работе автора [36] на основе квантовомеханических расчетов [46] энергии и размеров электронных оболочек большого числа ионов, помещенных в модельный кристаллический потенциал. Как было отмечено в главе III, модельный потенциал создается полой заряженной сферой радиуса R , в центре которой помещается исследуемый ион с тем же по величине зарядом (но противоположного знака). Потенциал внутри сферы $V = z/R$, т. е. совпадает по форме с маделунговским потенциалом (II.40).

На рис. 62 показаны энергетические смещения в кристаллическом потенциале электронных уровней ионов Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и S^{2-} в зависимости от R , рассчитанные как в точечном, так и в более точном приближениях. Можно видеть, что во всех случаях действительные сдвиги заметно меньше точечных, особенно для отрицательного иона S^{2-} (для O^{2-} различие еще больше). Расхождение обоих способов расчета увеличивается с ростом заряда иона z и асимптотически уменьшается с ростом радиуса сферы R .

В работе [36] было предложено вводить поправку на указанное экранирование маделунговского потенциала. Однако иногда обсуждают [42, 47] и другую поправку, которая действует в том же направлении, т. е. уменьшает значение ΔE_{nl}^M . Она обязана тому, что фотоэлектроны вырываются из самых поверхностных слоев вещества, КМ которых меньше, чем в глубине кристалла (см. раздел 5 главы II). КМ однако, достигает максимальных значений уже в третьем-четвертом ионном слое от поверхности, так что роль этой поправки не может быть велика (и во всяком случае гораздо меньше значений порядка $\frac{1}{4} \Delta E_{nl}^M$, как предполагалось в [42]). С другой стороны, существуют эффекты противоположного направления, к которым относятся поляризация электронной плотности в окружающей электронную «дырку» кристаллической среде и другие явления релаксации кристалла после возмущения, вызванного ионизацией. Поскольку роль и величина этих эффектов еще до конца не ясна,

хотя может быть существенной [42, 47], мы будем предполагать здесь, как это принимается и в большинстве других работ, что противоположные эффекты в значительной мере погашают друг друга, так что можно пренебречь их совместным влиянием.

Окончательно получаем для сдвига внутреннего уровня:

$$\Delta E_{nl} = a(z\varepsilon) + b(z\varepsilon)^2 - \frac{14,4\alpha_R(z\varepsilon)}{R}. \quad (\text{V.29})$$

Множитель 14,4 является переходным к ε , если R берется в Å. Величины α_R даны для ряда структурных типов в табл. II.1—11, а приближенные значения их могут быть найдены в зависимости от заряда и к. ч. с помощью рис. 21, б. Пределы изменения значений α_R задаются неравенством $1 < \alpha_R < 1,7$. Подставляя измеренное на опыте значение сдвига ΔE_{nl} в уравнение (V.29), можно легко найти заряд $z\varepsilon$, в общем случае нецелочисленный, который, очевидно, имеет смысл эффективного заряда атома в кристалле, т. е. того реального заряда, который появляется на атомах в полярном соединении вследствие частично ионного характера химической связи. Уравнение (V.29) было предложено в работе автора [36]. Более простое и обычное приближение получаем при использовании линейной зависимости ионного сдвига от заряда (V.24):

$$\Delta E_{nl} = \left(c - \frac{14,4\alpha_R}{R} \right) z\varepsilon. \quad (\text{V.30})$$

В настоящее время имеется уже очень большое число измерений химических сдвигов практически всех элементов в молекулах и кристаллах различного типа. Обзоры, включающие работы по 1972 г. включительно, были сделаны Нефедовым [49], Бремсером [50] и Йоргенсенем [48]. Небольшую часть из этих данных мы используем ниже для расчета эффективных зарядов атомов в некоторых группах соединений. В табл. V.10 даны исходные параметры и результаты расчета зарядов (уравнение (V.30) и c из табл. V.7) в некоторых соединениях Be, изученных в работах [31, 51]¹. Во всех этих соединениях к. ч. Be равно 4, однако во фториде BeF_2 тетраэдры BeF_4 полимеризованы, т. е. все атомы F являются мостиковыми, в NaBeF_3 только одна треть мостиковые, а в Na_2BeF_4 все атомы F концевые, т. е. тетраэдры изолированы. Для BeO взято точное значение α_R , для BeF_2 (и фторбериллатов натрия) — как для Si в изоструктурных кристобалите и силикатах (см. табл. II.18). Можно видеть, что заряд на атомах Be уменьшается в направлении от каркасной к островной структуре. Отрицательный заряд F в этом направлении увеличивается, как было заключено из положения линии F1s [51]. Подобную тенденцию мы проследим ниже на примере силикатов.

В табл. V.11 приведены результаты аналогичной оценки эффективных зарядов серы в некоторых ее неорганических соединениях. Для расчетов по уравнению (V.30) использовалось эмпирическое значение $^2c = 13 \varepsilon$ из табл. V.7, а приближенные значения α_R — из зависимостей, изображенных на рис. 21, б (за исключением Na_2S , для которого имеется точное значение α_R , и изолированных молекул SO_2 и SF_6 , для центральных атомов которых $\alpha = 1$). В согласии с химической интуицией отрицательный заряд S в Na_2S больше, чем в GaS, FeS и FeS_2 , а общий заряд гангательной группы $[\text{S}_2]$ в пирите близок к заряду серы в пирротине. Положительный заряд серы возрастает с увеличением степени окисления: заряд S^{IV} около 1,2—1,4, а S^{VI} — обычно больше 2. Ниже мы увидим, что эти оценки неплохо согласуются с

¹ Абсолютные значения энергий Be1s для одних и тех же соединений отличаются в этих работах друг от друга, но химические сдвиги могут легко быть согласованы.

² Оно согласуется наиболее с точными значениями из сводной табл. V.5 (столбцы с номерами 3, 5, 7).

Т а б л и ц а V.10

Эффективные заряды Be в некоторых соединениях, рассчитанные по сдвигу 1s-уровня бериллия

Соединение	Среднее R, Å	α_R	ΔE_{1s} , эВ	zε (Be)	Соединение	Среднее R, Å	α_R	ΔE_{1s} , эВ	zε (Be)
BeO	1,65	1,64	2,8±0,1 [31]	0,6	NaBeF ₃	1,60	1,35	4,9±0,2 [51]	0,7
BeF ₂	1,60	1,40	4,9±0,1 [31]	0,8	Na ₂ BeF ₄	1,60	1,34	4,3±0,2 [51]	0,6

Т а б л и ц а V.11

Эффективные заряды серы в некоторых неорганических соединениях

Соединение	ΔE_{hl} (S),	R, Å	к. ч.	α	zε
Na ₂ S	-3,1 * [31]	2,83	8	1,64	-0,7
GaS	-2,7 * [52]	2,34	3	1,4	-0,6
FeS	-2,1 [53]	2,45	6	1,6	-0,6
FeS ₂	-1,3 [53]	2,2	4	1,5	-0,4
Na ₂ S ₂ O ₃ , S _I	-2,3 * [31]	3,0	6	1,6	-0,4
SO ₂	4,1 [54]	1,43	2	1	1,4
Na ₂ SO ₃	3,2 * [31]	1,4	3	1,1	1,2
Na ₂ S ₂ O ₃ , S _{II}	3,5 * [31]	1,6	4	1,2	1,6
Na ₂ SO ₄	4,0 * [31]; 4,7 [54]	1,52	4	1,2	2,3; 2,8
Fe ₂ SO ₄	4,7 [54]	1,6	4	1,2	2,1
Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,1 [54]	1,6	4	1,2	2,3
Al ₂ (SO ₄) ₃	4,8 [54]	1,6	4	1,2	2,2
SF ₆	13,2 [54]	1,56	6	1	3,5

* Средние сдвиги для нескольких внутренних уровней (обычно 1s, 2s, 2p). Остальные значения — сдвиги S2p-уровня.

независимыми определениями зарядов серы из химических сдвигов линий рентгеновского эмиссионного спектра.

Соединения кремния и силикаты — важнейший для минералогии и геохимии класс соединений — изучались рентгеноэлектронным методом во многих работах [41, 55—62]. Экспериментальные данные о химическом сдвиге линии Si2p относительно ее положения в элементарном кремнии (99,0 эВ) приведены в табл. V.12. В ней же даны межатомные расстояния Si — X (для силикатов X=O) и парциальные константы Маделунга α для позиции Si в соответствующей структуре. Последние выбирались из таблиц и корреляционных графиков главы II. Эффективные заряды zε рассчитывались нами по уравнению (V.30) со значением $c = 15,5$ эВ из работы [41], точно совпадающим с эмпирической оценкой в табл. V.7.

Рассчитанные заряды Si хорошо коррелируют с ЭО ближайших соседей, как можно видеть на примере ряда значений из табл. V.12, нанесенных на рис. 63. Можно проследить также и влияние атомов второй координационной (по отношению к Si) сферы. Так, водород, который дает вместе с кислородом более электроотрицательную гидроксильную группу OH⁻, повышает заряд Si в H₂SiO₃ (до +1,8) по сравнению с SiO₂ (+1,4). С другой стороны, более электроположительные, чем Si, катионы, легче отдавая свои электроны кислороду, уменьшают его способность ионизировать кремний, т. е. понижают его

Т а б л и ц а V.12
Эффективные заряды в соединениях кремния

Соединение	$\Delta E_{2p}(\text{Si}), \text{эВ}$	$R, \text{Å}$	α	$zE(\text{Si})$
Na_2SiF_6	7,6 [55]; 8,2 [56]	1,70	1,5	2,7; 2,9
K_2SiF_6	5,7 [41]	1,75	1,5	1,8
H_2SiO_3	5,2 [56]	(1,6)	1,4	1,8
SiI_4	4,8 [56]	2,58	1,0	0,5
SiS_2	4,1 [56]; 4,5 [41]	2,14	1,4	0,7
SiC	3,0 [55]; 3,2 [56]	1,88	1,64	1,0
SiN_4	2,8 [56]	(1,75)	1,4	0,7
SiO_2	4,0 [55]; 4,8 [41]	1,61	1,35	1,2; 1,4
Каркасные силикаты				
NaAlSiO_4	3,0 [55]	1,6	(1,33)	0,9
KAlSi_3O_8	3,6 [55]	1,61	1,33	1,1
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	3,9 [55]	1,62	1,34	1,1(5)
$\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_8$	3,8 [55]	1,61	1,34	1,1
$\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$	3,3 [55]	1,61	1,34	1,0
Слоистые силикаты				
$\text{KLiFeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	3,5 [55]	1,6	1,34	1,0
$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	3,1 [55]	1,6	1,34	0,9
$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	3,6 [55]	1,6	1,34	1,1
Цепочечные силикаты				
Na_2SiO_3	3,3 [55]	(1,63)	1,35	1,0
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})\text{SiO}_3$	3,3 [57]	1,63	1,35	1,0
$(\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})\text{SiO}_3$	3,0 [57]	1,63	1,35	0,9
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	3,6 [55]	1,64	1,35	1,1
$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	3,2 [57]	(1,62)	1,35	1,0
Диортосиликаты				
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	2,8 [55]	1,6	1,35	0,8
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_2$	2,9 [57]	1,6	1,35	0,8(5)
Островные силикаты (и силикаты алюминия)				
Al_2SiO_5 , кванит	3,4 [55]	1,63	1,34	1,0
Al_2SiO_5 , силлиманит	3,4 [55]; 3,5 [59]	1,61	1,34	1,0
Al_2SiO_5 , андалузит	3,4 [55]	1,63	1,34	1,0
$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3,4 [55]	1,64	1,34	1,0
$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	3,3 [55]	1,64	1,34	1,0
$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$	3,4 [55]	1,64	1,34	1,0
LiAlSiO_4	2,9 [55]	1,6	1,34	0,8(5)
Be_2SiO_4	3,5 [55]	1,6	1,34	1,0

заряд. Действительно, эффективные заряды кремния во всех силикатах ниже, чем в SiO_2 . Более того, имеется определенная тенденция к уменьшению заряда Si в направлении от каркасных к островным силикатам, т. е. вместе с увеличением отношения доли электроположительных атомов по отношению к Si. Наиболее отчетливо это видно на примере таких минералов щелочных пород, как нефелин, эвкрипит, акерманит, которые легко реагируют с избытком SiO_2 : $\text{NaAlSiO}_4 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; $\text{LiAlSiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{LiAlSi}_2\text{O}_5$;

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{CaSiO}_3$. Интересно отметить, что конечные продукты этих реакций имеют промежуточные между SiO_2 и исходным щелочным минералом значения энергий уровней $\text{Si}2p$ (и $\text{Al}2p$) и эффективных зарядов Si. Эти соображения позволяют понять уменьшение эффективного заряда кремния в изоморфном ряду плагиоклазов от альбита (типичного минерала кислых пород) к анортиту (типичному минералу основных пород): $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Было сделано несколько попыток связать химический сдвиг внутренних уровней с к. ч. изучаемого атома при неизменной ЭО ближайшего окружения.

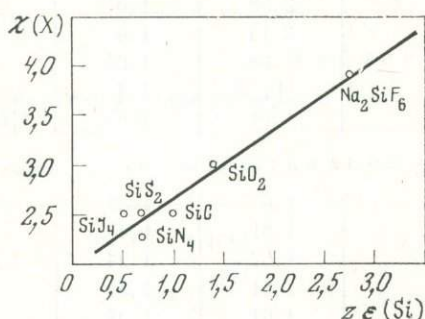


Рис. 63. Корреляция между эффективным зарядом кремния, рассчитанным из сдвига $\text{Si} 2p$ -линии, и орбитальной ЭО лиганда

На примере соединений (в основном минералов) Mg и Al это изучалось в работах [55, 60], и на примере Mg — в работе [61]. Результаты исследований соединений Mg даны в табл. V.13.

Таблица V.13

Зависимость энергии $2p$ -уровня Mg ($\Delta\varepsilon$) от координационного числа

Минерал	к. ч.	ΔE_{2p} (Mg)			Минерал	к. ч.	ΔE_{2p} (Mg)		
		[55]	[61]	[60]			[55]	[61]	[60]
$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	4	50,3	—	49,8	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	6	50,5	—	—
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	4	49,6	51,0	—	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	8	50,5	52,1	—
MgO	6	—	—	52,2	$\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$	6	—	52,5— 53,0	—
MgSiO_3	6	—	51,5	—					
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	6	50,3	—	—	MgF_2	6	52,8	—	55,1

Анализ этих данных указывает на некоторую тенденцию увеличения энергии $1s$ -уровня магния (и, следовательно, его эффективного заряда) с ростом к. ч. (или межкатомного расстояния). Однако этот сдвиг значительно меньше того, который возникает с изменением ЭО ближайшего соседа при постоянном к. ч. (см. ряд $\text{MgO} - \text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} - \text{MgF}_2$). Подобные результаты получены и для Al в работе [55]: при к. ч. 4 сдвиг $\text{Al}2p$ (относительно металла) обычно $\leq 2,4$ эв, а для соединений с к. ч. 6 $\geq 2,4$ эв. Однако разница мала, и в работах [55, 59] не было обнаружено расщепления линии $\text{Al}2p$ в силлиманите Al_2SiO_5 на два пика; в соответствии с наличием двух координаций (4 и 6).

Относительно малое влияние к. ч. объясняется противоположным действием двух основных вкладов в сдвиг уровня, выраженных уравнением (V.30). Действительно, увеличение положительного сдвига $2p$ -уровня Mg или Al при увеличении их положительного заряда с ростом к. ч. в значительной мере компенсируется за счет увеличения отрицательного маделунговского сдвига (вследствие роста значения парциальной константы Маделунга α).

Вообще, следует отметить, что нельзя ожидать строгой корреляции между сдвигом и зарядом во всех без исключения случаях. Такая корреляция осуществляется в ряду сходных друг с другом соединений, если маделунговский член $14,4 \alpha/R$ в уравнении (V.30) или приблизительно постоянен, или изменяется с зарядом монотонным образом. Именно такое поведение маделунговского вклада является обычным, что оправдывает многочисленные поиски корреляций. Примером является ситуация с измерением сдвигов линии $01s$ в силикатах. Так, авторы [58] нашли, что $E_{1s}(O)$ в фаялите Fe_2SiO_4 на $0,5 \text{ эВ}$ ниже, чем в кварце SiO_2 . Это означает более отрицательный заряд кислорода в фаялите, чем в кварце, что вполне соответствует ожидаемому, так как средняя ЭО связанных с кислородом катионов существенно меньше в первом из этих минералов. Приближенная оценка дает разность зарядов кислорода порядка $0,1-0,2 e$ и общий вывод о росте на эту величину отрицательного заряда кислорода в направлении от каркасных к островным силикатам. Другими словами, заряд на кислороде, участвующем в образовании мостика $Si-O-Si$ меньше, чем на концевом кислороде.

Рентгеновские эмиссионные спектры

Предположение о равенстве химических сдвигов всех внутренних уровней элемента, обычно достаточное для интерпретации данных рентгеноэлектронной спектроскопии, однако, не является вполне точным. Поэтому в рентгеновском эмиссионном спектре, обязанном переходам электрона между отдельными электронными уровнями, также возникают химические сдвиги. Например, энергия $K\alpha$ -дублета, происходящего от перехода $2p \rightarrow 1s$, равна разности соответствующих энергий

$$E_{K\alpha} = E_{1s} - E_{2p}, \quad (V.31)$$

и, очевидно, сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации атома будет равен

$$\Delta E_{K\alpha} = (E_{1s} - E_{2p})_{\text{ион}} - (E_{1s} - E_{2p})_{\text{ат}} = \Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}, \quad (V.32)$$

т. е. разности соответствующих сдвигов $1s$ и $2p$ -уровней. Поскольку ΔE_{1s} и ΔE_{2p} — величины одного порядка, то их разность $\Delta E_{K\alpha}$ мала, обычно на порядок меньше смещений материнских уровней. Тем не менее химические сдвиги в рентгеновских спектрах испускания были обнаружены даже раньше, чем в рентгеноэлектронных спектрах [61]. Современная аппаратура позволяет измерять очень незначительные сдвиги, порядка тысячных долей эВ (см. ниже). Однако количественная теоретическая интерпретация этих сдвигов была впервые дана только в начале 60-х годов, практически одновременно и независимо друг от друга несколькими исследователями [12, 64–67]. Эти авторы использовали для оценки сдвигов полуэмпирические приемы [64, 66] или недостаточно точные волновые функции [12]. Сейчас есть возможность перейти к более точному варианту теории. Применяя уже известную теорему Купманса, получим для сдвига $K\alpha$ -дублета при ионизации атома:

$$\Delta E_{K\alpha} = (\epsilon_{1s} - \epsilon_{2p})_{\text{ион}} - (\epsilon_{1s} - \epsilon_{2p})_{\text{ат}}, \quad (V.33)$$

где ϵ_{nl} — одноэлектронная энергия уровня nl в методе ССП. Для элементов III периода с помощью таблиц атомных волновых функций [37] расчеты $\Delta E_{K\alpha}$ в приближении (V.33) были проведены в работе автора [68]. Однако в ней было отмечено, что релаксация после ионизации K -уровня, модификация валентных орбиталей атома в молекуле или кристалле (например, их гибридизация), а также не вполне одинаковое смещение всех уровней в кристаллическом маделунговском потенциале¹ могут повысить значения сдвигов при ионизации

¹ Из-за различного экранирования маделунговского потенциала для разных уровней (см. рис. 62).

почти в 1,5 раза по сравнению с приближением (V.33). Действительно, прямые вычисления, проведенные в работе [31] для S и Cl, а в работах [69, 70] для Al, Si и S полностью подтверждают эти предположения. В табл. V.14 мы приводим различные теоретические оценки сдвигов $K\alpha_{1,2}$ -линий при ионизации S и Cl [31]. Легко убедиться, что отношение более точных оценок к полученным по (V.33) приближается к значению ¹ 1,4—1,5. Поэтому в качестве окончательных результатов для всех элементов III периода приводится график (рис. 64) из работы [68], на котором даны значения $1,5 \Delta E_{K\alpha}$ (V.33)

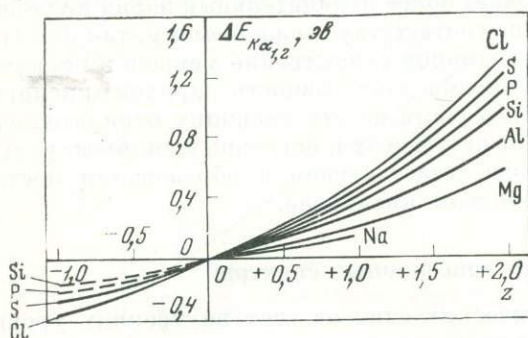


Рис. 64. Сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации элементов III периода

до степени ионизации +2 включительно. Кроме того, на этом рисунке приведены сдвиги $K\alpha$ в атомах Cl и S при присоединении к ним электрона (степень ионизации — 1, см. столбцы 2 и 3 в табл. V.14), причем полные кривые сдвигов имеют плавный характер. Это позволяет наметить путем экстраполяции смещения $K\alpha$ для P^- и Si^- (пунктир).

Таблица V.14

Сдвиг $K\alpha_{1,2}$ -линий при ионизации атомов серы и хлора (эВ)

Элемент	Степень ионизации	1	2	3	4	Элемент	Степень ионизации	1	2	3	4
S	-1	-0,1	-0,3	-0,3	—	Cl	-1	-0,2	-0,4	-0,4	—
	0	0	0	-0,1	1,3		0	0	0	0,5	1,4
	1	0,3	0,5	0,4	1,6		1	0,4	0,6	0,5	2,1
	2	0,9	1,4	1,2	2,3		2	0,9	1,5	1,3	2,8
	3	1,7	2,7	2,3	3,2		3	1,8	2,7	2,4	—
	4	2,8	4,2	3,6	—		5	4,2	6,3	5,5	—
	6	6,5	7,4	7,4	—		7	8,8	10,0	10,0	—

Примечание. Расчеты сделаны следующим способом: 1 — приближение теоремы Купманса; 2 — разность полных энергий иона и атома; 3 — то же с учетом sp^3 -гибридизации; 4 — гибриризация типа sp^3d .

Для более тяжелых атомов пока нет достаточно полных расчетов сдвигов рентгеновских линий в приближении свободного атома. Однако можно найти их приближенные оценки, опираясь на имеющиеся сейчас данные. Из таблиц Э. Клементи [37] можно рассчитать (в приближении теоремы Купманса) смещения $K\alpha$ -дублета элементов главных подгрупп IV периода при удалении валентного s или p -электрона. Вместе с соответствующими данными для элементов III периода они даны в табл. V. 15. Можно видеть, что отношения сдвигов для элементов одной и той же группы почти во всех случаях вблизи к 3. Это позволяет предсказать значения сдвигов для рассматриваемых

¹ И становится даже больше при участии в гибриризации d -орбиталей (последний столбец табл. V.14).

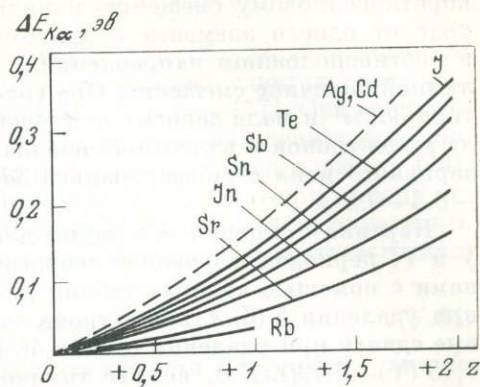
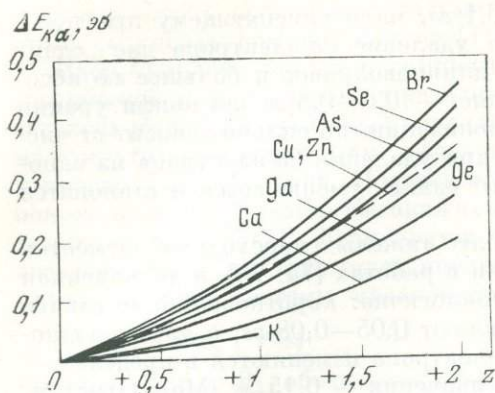


Рис. 65. Сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации s -, p -элементов IV периода

Рис. 66. Сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации s -, p -элементов V периода

мых элементов IV периода, используя как исходные кривые рис. 64. Ожидаемые сдвиги изображены на рис. 65. Подобным образом мы оцениваем сдвиги для элементов главных подгрупп V периода, сравнивая смещения $K\alpha_{1,2}$ при удалении валентного p -электрона Ge (0,07 эВ) и Sn (0,06 эВ), Br (0,09 эВ) и I (0,05 эВ). Значения сдвигов $K\alpha$ -дублета Sn и I рассчитаны из таблиц [38]. Сравнение этих величин заставляет уменьшить

Т а б л и ц а V.15

Сравнение сдвигов $K\alpha$ -дублета при удалении одного валентного электрона, рассчитанных в приближении теоремы Купманса, для элементов главных подгрупп III и IV периодов

Группа	Элемент	$\Delta E_{K\alpha}$, эВ	Элемент	$\Delta E_{K\alpha}$, эВ	$\frac{\Delta E_{K\alpha} \text{ (III)}}{\Delta E_{K\alpha} \text{ (IV)}}$	Группа	Элемент	$\Delta E_{K\alpha}$, эВ	Элемент	$\Delta E_{K\alpha}$, эВ	$\frac{\Delta E_{K\alpha} \text{ (III)}}{\Delta E_{K\alpha} \text{ (IV)}}$
I	Na	0,06	K	0,02	3	V	P	0,24	As	0,08	3
II	Mg	0,12	Ca	0,02	6	VI	S	0,26	Se	0,08	3
III	Al	0,18	Ga	0,04	4	VII	Cl	0,27	Br	0,09	3
IV	Si	0,22	Ge	0,07	3						

смещения энергии $K\alpha$ при ионизации более тяжелых элементов V периода еще приблизительно на 20%: предсказанные кривые сдвигов изображены на рис. 66. Хотя эти сдвиги весьма малы, но разработанная в последнее время техника позволяет измерять их с высокой точностью [71].

Относительно простое поведение коротковолновых смещений $K\alpha$ -дублета при ионизации элементов главных подгрупп обязано тому обстоятельству, что валентные s - и p -электроны практически одинаково экранируют внутренние электронные уровни и полное смещение при удалении внешней s -, p -оболочки может быть изображено как непрерывная функция степени ионизации (рис. 64—66). Совершенно иное положение возникает, если обратиться к переходным или редкоземельным элементам. Расчеты сдвигов $K\alpha$ -дублета (и других линий K - и L -серий) для первого переходного ряда (от Sc до Cu) с использованием таблиц [37] были проведены автором, а также в работах [72, 73]. В приближении теоремы Купманса было найдено, что удаление $4s$ - (или $4p$ -) электрона из валентных оболочек этих атомов приводит к

коротковолновому смещению порядка 0,1 эв, мало изменяющему при переходе от одного элемента к другому, а удаление $3d$ -электрона дает сдвиг в противоположном направлении, т. е. длинноволновое и большее по абсолютной величине смещение. Оно составляет — 0,6—0,8 эв для конфигурации типа $3d^n 4s^2$ и мало зависит от степени ионизации, но сильно зависит от числа s -электронов в валентной оболочке: при удалении $3d$ -электрона из однозарядного иона с конфигурацией $3d^{n+1} 4s^0$ сдвиг уменьшается и становится — 0,4—0,5 эв.

Картина смещений $K\alpha$ -линии для более тяжелых переходных элементов V и VI периодов, изученная теоретически в работах [74, 75] и дополненная нами с помощью анализа таблиц [38], аналогична: коротковолновые сдвиги при удалении 5 (6) s , p -электрона составляют 0,05—0,08 эв, а длинноволновые сдвиги при удалении одного 4(5) d -электрона изменяются в пределах — 0,13 (Y)—0,19 (Zr) эв, вокруг типичного значения — 0,15 эв (Mo). Отметим, что сдвиги от удаления s (p)-электрона несколько меньше, а d -электрона — несколько больше по абсолютной величине, чем для переходных элементов IV периода. Поскольку длинноволновой сдвиг от удаления валентного d -электрона намного превышает по величине коротковолновой — от s -электрона, то соединения переходных металлов обнаруживают длинноволновое смещение $K\alpha$ -дублета [71, 76] в согласии с теорией.

Заметим, что элементы подгрупп Ib и IIb (т. е. элементы семейств Cu—Ag—(Au) и Zn—Cd—(Hg) по величине сдвигов $K\alpha$ примыкают к соседним переходным элементам, хотя их валентные конфигурации представлены обычно s -электронами (за исключением двухвалентной меди и трехвалентного золота, которые являются собственно переходными металлами). Действительно, рассчитанные (в приближении теоремы Купманса) сдвиги при удалении одного s -электрона составляют для Cu 0,11, для Zn 0,09, для Ag 0,12 эв, т. е. значительно больше, чем для щелочных и щелочноземельных металлов (см. данные для K и Ca в табл. V.15, $\Delta E_{K\alpha}$ (Rb) < 0,01 эв [76]). Теоретические значения $\Delta E_{K\alpha}$ (Cu, Zn, Ag), обязанных удалению s -электронов, с поправочным множителем 1,5 также даны на графиках рис. 65 и 66. С другой стороны, следует иметь в виду, что в валентной конфигурации таких типичных s -элементов, как Ca, Sr, Ba, может присутствовать значительная примесь d -состояния [25]. Это приводит к большему длинноволновому сдвигу $K\alpha$ (SrO) относительно металла [71]. Таким образом, в валентной зоне химического соединения d -орбиталь появляется несколько раньше, чем в свободном атоме ($Ca 4s^2$ — $Sc 3d 4s^2$, $Sr 5s^2$ — $Y 4d 5s^2$, $Ba 6s^2$ — $Za 5d 6s^2$).

Редкоземельные элементы ведут себя подобно соседним переходным элементам VI периода до тех пор, пока их валентная конфигурация включает только s - и d -электроны [76]. Однако в соединениях трехвалентных Eu и Sm и четырехвалентных Ce и Pr в связи участвуют $4f$ -электроны и длинноволновой сдвиг $K\alpha$ -дублета становится очень большим, до — 0,5 эв и больше: особенно отчетливо видно участие f -электронов при измерении относительного положения $K\alpha_{1,2}$ -, $K\beta_{1-}$, $K\beta_{2,4}$ -линий в парах соединений EuF_3 — EuF_2 и SmF_3 — SmF_2 [76]. В полном согласии с теоретическими расчетами [74, 75], $K\alpha$ -дублет EuF_3 , например, сдвигается относительно EuF_2 в длинноволновую сторону на — 0,6 эв, а $K\beta_1$ — почти на — 1,7 эв.

Полный сдвиг рентгеновской линии элемента, имеющего в валентной оболочке s (p)- и d (f)-электроны, является сложной функцией заселенностей отдельных орбиталей и, следовательно, задача определения заряда атома в соединении становится многопараметрической. По существу, сейчас решается только обратная задача определения участвующей в связи валентной конфигурации по измеренному сдвигу и оцененным по концепции ЭО параметрам ионности. Несмотря на упрощенность и схематичность этого подхода (в частности, предположение об одинаковой степени переноса к лигандам электронов с разными орбитальными квантовыми числами l), он позволяет

получить очень полезные и разумные заключения о валентном состоянии атома в конкретном соединении [71].

Идея привлечь данные о химических сдвигах в мессбауэровском спектре соединений железа, чтобы определить из рентгеновских сдвигов отдельно заселенности s - и d -уровней, принадлежит В. И. Нефедову [77]. Она основана на том, что химический сдвиг в спектрах ЯГР чувствителен преимущественно к переносу s -электронов. Позднее этот подход использовался в работе [78], однако была установлена высокая чувствительность результатов к выбору исходных параметров. Г. Леонхардт и А. Майзель [73] предложили определять заселенности s - и d -орбиталей переходных элементов (a и b соответственно) путем решения системы уравнений:

$$\Delta E_{K\alpha} = a\alpha_{4s} + b\alpha_{3d}; \quad \Delta E_{K\beta} = a\beta_{4s} + b\beta_{3d}, \quad (\text{V.34})$$

где α_{4s} , α_{3d} , β_{4s} , β_{3d} обозначают сдвиги центров тяжести $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ линий, происходящие от переноса $4s$ - и $3d$ -электрона соответственно. Однако оказалось, что эти параметры особенно для сдвига $K\beta$, невозможно определить с достаточной точностью из модели свободного иона и их выбор становится произвольным.

Таким образом, для переходных (и редкоземельных) элементов задача определения эффективных зарядов атомов по сдвигам линий рентгеновских эмиссионных спектров находится пока еще в начальной стадии разработки. Однако для элементов a -подгрупп, или так называемых s - , p -элементов, подобная задача решается относительно легко, сравнением измеренных и ожидаемых из теории химических сдвигов (см. рис. 64—66). Следует заметить, что подавляющая часть измерений химических сдвигов сделана в настоящее время именно для этих элементов, особенно элементов III периода. Принципиально подобные, но отличающиеся в деталях варианты определения зарядов в соединениях элементов III периода даны в работах [4, 67, 69]. Более поздний обзор теории и применений метода см. в [79].

В табл. V.16 приведены оценки эффективных зарядов в некоторых соединениях элементов III периода, полученные путем сравнения кривых рис. 64 с экспериментальными смещениями $K\alpha_{1,2}$. Последние взяты в основном из сводки в книге [4], с некоторыми дополнениями из более поздних работ [80—84]. Заряды атомов в соединениях Na и Mg практически совпадают с зарядами в [4], однако для других соединений они, как правило, несколько меньше. Для соединений серы значения зарядов в табл. V.16 занимают промежуточное положение между зарядами в [4] и [70]. О точности полученных оценок можно составить представление двумя способами. Во-первых, следует сравнить заряды катионов и анионов в тех бинарных соединениях, в которых оба атома — элементы III периода (см. NaCl, NaP₃, Mg₂Si, SiS₂, Al₂S₃, P₂S₃, P₂S₅, MgS и др. В согласии с принципом электронейтральности сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных с точностью, отвечающей точности оценки заряда порядка $\pm 0,1 e_0$. Другой способ заключается в сравнении зарядов в табл. V.16 с полученными для тех же соединений другими методами. В частности, многие соединения кремния и серы были изучены ранее (табл. V.11 и V.12) рентгеноэлектронным методом, а многие окислы и халькогениды — термохимическим методом (табл. V.2, V.3). Это сравнение подтверждает заключение о средней ошибке определения эффективных зарядов около $\pm 0,1$ (ср. MgO, MgF₂, Al₂O₃, ZnS, CdS и др.).

Основные общие закономерности в зарядах элементов III периода, найденных из рентгеновских эмиссионных спектров, уже обсуждались в книге [4]. Остановимся здесь только на двух пунктах этого обсуждения. Легко заметить, что эффективные заряды атомов растут с ростом степени окисления (например, в ряду H₃PO₂—H₃PO₃—H₃PO₄ или гипофосфит — фосфит — фосфат), но степень ионности ϵ при этом, как правило, уменьшается (в упомянутом ряду кислородных кислот фосфора $z = +1; +3; +5$, а $\epsilon = 1,2$;

Таблица V.16

Эффективные заряды атомов в соединениях элементов III периода ($\Delta E_{K\alpha_{1,2}}$ в эв)

Соединение	$\Delta E_{K\alpha_{1,2}}$	zэ	Соединение	$\Delta E_{K\alpha_{1,2}}$	zэ
NaF	0,07	0,6	Na ₂ SO ₄	0,12	1,0
NaCl	0,11	0,9	Na ₂ S	0,09	0,7
NaBr	0,10	0,8	NaN ₃	0,04	0,3
NaI	0,09	0,8	NaP ₃	0,05	0,4
NaOH	0,08	0,7	Na ₂ C ₂	0,04	0,3
Na ₂ SiO ₃	0,09	0,8	Na ₄ Sn	0,04	0,3
Na ₃ PO ₄	0,10	0,8	NaCd ₂	0,03	0,2
MgF ₂	0,25	1,3	Mg(ClO ₄) ₂	0,29	1,5
MgSiF ₆	0,26	1,3	MgAl ₂ O ₄	0,13	0,7
MgCl ₂	0,30	1,5	MgS	0,19	1,0
MgBr ₂	0,27	1,4	Mg ₃ N ₂	0,08	0,5
MgO	0,18	1,0	Mg ₃ P ₂	0,10	0,6
Mg(OH) ₂	0,21	1,1	Mg ₂ C	0,06	0,3
MgCO ₃	0,20	1,1	Mg ₂ Si	0,05	0,3
MgSiO ₃	0,18	1,0	Mg ₂ Sn	0,05	0,3
Mg ₃ (PO ₄) ₂	0,19	1,0	Mg ₃ B ₂	0,06	0,3
MgSO ₄	0,22	1,2	Mg ₄ Al ₃	0,03	0,2
AlF ₃	0,52	1,5	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	0,26	0,8
Na ₃ AlF ₆	0,52	1,5	Na ₂ Al ₂ O ₄	0,23	0,8
AlCl ₃	0,48	1,4	Na ₃ AlO ₃	0,22	0,8
Al ₂ O ₃	0,36	1,1	Al ₂ S ₃	0,27	0,8
Al(OH) ₃	0,38	1,2	Al ₂ Se ₃	0,33	1,0
AlPO ₄	0,40	1,2	Al ₂ Te ₃	0,33	1,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,45	1,3	AlN	0,29	0,9
Al(ClO ₄) ₃	0,48	1,4	AlP	0,16	0,7
Al(NO ₃) ₃	0,49	1,4	Al ₄ C ₃	0,13	0,6
MgAl ₂ O ₄	0,36	1,1	AlB ₁₂	0,23	0,8
Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	0,39	1,2	Mg ₄ Al ₃	-0,07	<0
KAlSi ₃ O ₈	0,31	1,0			
Na ₂ SiF ₆	0,90	1,9	Na ₂ SiO ₃	0,58	1,3(5)
MgSiF ₆	0,90	1,9	(Fe, Mg) ₂ SiO ₄	0,45	1,2
SiBr ₄	0,72	1,6	CaMgSi ₂ O ₆	0,55	1,3
SiO ₂	0,60	1,4	ZrSiO ₄	0,49	1,2(5)
Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	0,60	1,4	SiS ₂	0,50	1,2
Al ₂ SiO ₄ (F,OH) ₂	0,60	1,4	Si ₃ N ₄	0,49	1,2
KAlSi ₃ O ₈ (OH) ₂	0,57	1,3(5)	SiC	0,25	0,7
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	0,54	1,3	Mg ₂ Si, Ca ₂ Si	-0,10	-0,4
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	0,54	1,3	Li ₄ Si	-0,03	-0,1
CaAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	0,57	1,3(5)			
Фосфаты	0,80—0,85	1,8—1,9	P ₂ S ₅	0,29	0,9
Фосфиты	0,70—0,75	1,5—1,6	P ₂ S ₃	0,20	0,6
H ₃ PO ₄	0,83 [83]	1,9	P ₄ S ₃	0,07	0,3
H ₃ PO ₃	0,63 [83]	1,4	P ₃ N ₅	0,63	1,4
H ₃ PO ₂	0,50 [83]	1,2	NaP ₃	-0,01	-0,1
P ₂ O ₅	0,86 [83]	1,9	Mg ₃ P ₂	-0,17	-0,7
PCl ₅	0,63 [83]	1,4	BP [84]	-0,12	-0,5
PCl ₃	0,45 [83]	1,1	GaP [84]	-0,18	-0,7
			InP [84]	-0,20	-0,8
			AlP	-0,29	-1,0

Т а б л и ц а V.16 (окончание)

Соединение	$\Delta E_{K\alpha_{1,2}}$	zE	Соединение	$\Delta E_{K\alpha_{1,2}}$	zE
NH ₄ (SO ₃ F)	1,28	2,1	P ₂ S ₃	-0,12	-0,4
MgSO ₄	1,21 [80]	2,0	P ₂ S ₅	-0,17	-0,5
Na ₂ SO ₄	1,1 [81]	1,9	Al ₂ S ₃	-0,20	-0,6
K ₂ SO ₄	1,1 [81]	1,9	Cr ₂ S ₃	-0,13	-0,4
CaSO ₄	1,0 [81]	1,8	Sb ₂ S ₃	-0,16	-0,4
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 [81]	1,8	As ₂ S ₃	-0,2 [81]	-0,5
			MoS ₃	-0,12	-0,4
H ₂ SO ₄	1,0 [81]	1,8	FeS ₂	-0,19	-0,6
Сульфиты	0,90-0,95	1,6-1,7	CoS ₂	-0,11	-0,3
Na ₂ S ₂ O ₅	1,09	1,9	NiS ₂	-0,22	-0,6
Na ₂ S ₂ O ₇	1,16	2,0	FeS	-0,19	-0,6
SiS ₂	-0,16	-0,5	CoS	-0,13	-0,4
SnS ₂	-0,11	-0,3	NiS	-0,13	-0,4
CuS	-0,10	-0,3	MgS	-0,26	-0,9
TiS	-0,12	-0,4	CaS	-0,22	-0,8
MnS	-0,17	-0,5	BaS	-0,14	-0,5
ZnS	-0,17	-0,5	Na ₂ S	-0,19	-0,6
CdS	-0,16	-0,5	K ₂ S	-0,21	-0,7
CeS	-0,14	-0,4	Ag ₂ S	-0,12	-0,4
K ₂ S ₂	-0,15	-0,4	Cu ₂ S	-0,12	-0,4
NaClO ₄	1,38 [82]	2,1	NaOCl	0,00 [82]	0
NaClO ₃	0,87 [82]	1,5	NaCl	-0,22 [82]	-0,7
NaClO ₂	0,22 [82]	0,5			

0,5; 0,4 соответственно). Другое замечание относится к заряду кислорода, который можно оценить для многих соединений из условия баланса положительных и отрицательных зарядов. Как заметил В. И. Нефедов [4], эффективный заряд кислорода весьма близок к -1. Действительно, табл. V.17 иллюстрирует справедливость этого утверждения, по крайней мере, для солей кислородных кислот.

Т а б л и ц а V.17

Эффективные заряды кислорода в некоторых соединениях

Соединение	zE	Соединение	zE	Соединение	zE
MgO	-1,0	MgSO ₄	-0,8	P ₂ O ₅	-0,8
Na ₂ SO ₄	-1,0	MgSiO ₃	-0,8	Al ₂ O ₃	-0,7
Na ₂ SiO ₃	-1,0	MgAl ₂ O ₄	-0,8	SiO ₂	-0,7
Na ₃ PO ₄	-1,1				

Гораздо меньше измерений химических сдвигов рентгеновских линий было сделано для более тяжелых непереходных элементов. Значительная часть этих экспериментальных данных использована в табл. V.18 для оценки эффективных зарядов атомов в соединениях элементов IV и V периодов системы Д. И. Менделеева (путем сравнения $\Delta E_{K\alpha_{1,2}}$ с соответствующими кривыми на рис. 65 и 66). Легко убедиться, что полученные таким путем величини

Таблица V.18

Эффективные заряды атомов в соединениях элементов IV и V периодов

Соединение	$\Delta E_{K\alpha}$, мэв	z ϵ	Соединение	$\Delta E_{K\alpha}$, мэв	z ϵ
GeO ₂	244 ± 20 [71]	1,6	(NH ₄) ₂ SnF ₆	222 ± 6 [85]	1,8
GeS ₂ *	123 ± 13 [71]	1,0	(NH ₄) ₂ SnCl ₆	137 ± 4 [85]	1,2
GeS	110 ± 11 [71]	0,9	2SnO ₂ · 3H ₂ O	190 ± 6 [85]	1,6
As ₂ O ₃	151 ± 6 [71]	0,9	SnO	80 ± 6 [85]	0,9
AgCl	122 ± 5 [74]	0,7	SnS	76 ± 10 [71]	0,8
Ag ₂ S	51 ± 4 [71]	0,4	SnSe	42 ± 5 [71]	0,4
CdO	115 ± 6 [71]	0,7	SnTe	66 ± 6 [71]	0,6
CdSe	82 ± 13 [71]	0,4	SnO ₂	172 ± 2 [85]	1,5
In ₂ O ₃	112 ± 8 [71]	1,2	SnS ₂	112 ± 6 [71]	1,0
SnF ₂ *	156 ± 5 [85]	1,3	SnSe ₂	76 ± 6 [71]	0,9
SnCl ₂	137 ± 6 [85]	1,2	Sb ₂ O ₃	121 ± 17 [71]	1,1
SnBr ₂	98 ± 7 [85]	1,0	Sb ₂ O ₄	172 ± 10 [71]	1,4
SnI ₂	65 ± 7 [85]	0,8	Sb ₂ O ₅	200 ± 15 [71]	1,5
SnCl ₄	81 ± 6 [85]	0,9	TeO ₂	176 ± 5 [71]	1,2
SnBr ₄	62 ± 9 [85]	0,8	TeO ₃	269 ± 5 [71]	1,7
SnI ₄	34 ± 7 [85]	0,3			

* Сдвиг в соединениях олова относительно β-Sn, серого олова.

ны зарядов хорошо согласованы друг с другом и данными независимых определений. Так, например, заряд Si в SiO₂ (табл. V.12, 16) близок к зарядам Ge в GeO₂ и Sn в SnO₂ (несколько меньше их в согласии с меньшим к. ч. в структуре кварца по сравнению со структурой рутила). В таких рядах, как SnF₂ — SnCl₂ — SnBr₂, наблюдается закономерное уменьшение зарядов Sn с уменьшением ЭО лиганда. Особенно интересно близкое совпадение термохимических (табл. V.2, V.3) и спектроскопических зарядов: например, AgCl (0,8—0,7), CdSe (0,5—0,4), CdO (0,7—0,7), GeO₂ (1,8—1,6). Значительные расхождения существуют лишь для тетрагалогенидов олова (табл. V.4 и V.18). Впрочем, уточнение величины КМ этих кристаллов может легко устранить несогласие.

Как уже было упомянуто, для суждений о характере химической связи можно использовать и другие линии рентгеновского эмиссионного спектра. Часто они даже более чувствительны к изменению в характере химической связи, чем K $\alpha_{1,2}$. Это особенно относится к энергии и интенсивности так называемых последних линий, например K α для элементов II периода (переход 2p → 1s), а для элементов III периода K β -линии, происходящей от перехода 3p → 1s, т. е. из валентной оболочки на внутренний уровень атома. Иногда используется обратная корреляция сдвигов K β и K α -линий (например, для силикатов [86]), но более глубокое понимание достигается при интерпретации спектров с помощью метода МО [87—90].

В работе автора [91] было выдвинуто предложение использовать для анализа химической связи в силикатах корреляцию между сдвигами K α -дублета и K α -сателлитов типа $\Delta E_{K\alpha_{1,2}} = \Delta E_{K\alpha} / 1,75$. Несколько позже была развита теория смещений K α -сателлитов¹ [92] и были проведены расчеты для

¹ K α -сателлиты возникают при переходах электронов в кратно ионизированных атомах. Например, начальная конфигурация 1s 2s² 2p⁵ 3s² и конечная 1s² 2s² 2p⁴ 3s² соответствуют появлению K α_4 -сателлита.

S [93] и для Mg, Al, Si и P [94] в зависимости от степени ионизации. Они подтвердили существование корреляции между сдвигами спутников и диаграммных линий, причем смещения первых под влиянием изменения химического состояния обычно значительно больше. Это делает измерения спектрального положения $K\alpha$ -спутников высокочувствительным инструментом изучения химической связи. Измерения сдвигов одновременно нескольких спутников и сравнение их с теоретически вычисленными смещениями позволяет установить «внутреннюю» ошибку метода. Так, в работе [94] путем интерпретации сдвигов $K\alpha'$ -, $K\alpha_3$ -, $K\alpha_4$ -спутников были определены заряды Mg в MgO ($+0,87 \pm 0,08$), Si в SiC ($+0,58 \pm 0,11$) и SiO₂ ($+1,36 \pm 0,23$), P в гипсофите ($+1,00 \pm 0,20$), фосфите ($+1,28 \pm 0,39$) и фосфате ($+1,35 \pm 0,30$). Авторы [94] отметили, что в пределах указанных отклонений от среднего значения эти оценки очень хорошо согласуются с полученными из смещений $K\alpha$ -дублета (см. табл. V.16).

Используем данные по сдвигам спутников для окончательного решения одного вопроса химии силикатов, имеющего, впрочем, более общее значение. Из данных табл. V.12 и V.16 следует, что заряды атомов Si в силикатах существенно меньше, чем в окисле SiO₂. Однако разброс значений не позволял детализировать эту картину. Если же использовать экспериментальные данные по смещениям $K\alpha_{3,4}$ -спутников Si в силикатах [95], то получим совершенно определенный вывод об уменьшении заряда Si с ростом деполимеризации SiO₄-тетраэдров, т. е. в направлении SiO₂ — каркасные — слоистые — цепочечные — островные силикаты (табл. V.19).

Таблица V.19

 Заряды Si в силикатах по сдвигам $K\alpha_4$ -спутника

Соединение	Тип структуры	$\Delta E_{K\alpha_4}, \text{ эв}$	$\Delta E_{K\alpha_{1,2}} = \Delta E_{K\alpha_{1,75}}$	zе
SiO ₂	Каркасная	1,00	0,58	1,40
KAlSi ₃ O ₈	»	0,87	0,50	1,30
NaAlSi ₃ O ₈	»	0,90	0,51	1,30
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	»	0,90	0,51	1,30
MgSiO ₃	Цепочечная	0,82	0,48	1,25
CaSiO ₃	»	0,82	0,48	1,25
KAlSi ₂ O ₆	»	0,82	0,48	1,25
CaMgSi ₂ O ₆	»	0,77	0,44	1,20
Fe ₂ SiO ₄	Островная	0,82	0,48	1,25

Уменьшение заряда Si на 0,15 — 0,20 e_0 в этом ряду сопровождается увеличением отрицательного заряда O примерно на 0,1 e_0 (см. выше), что приводит к закономерному, но небольшому (от 1,61 до 1,65 Å [96]), увеличению $R_{\text{Si-O}}$ и приблизительно постоянству энергии связи Si — O [91].

Изучение рентгеновских спектров позволяет иногда дать и более детальное описание химической связи. Так, была показана четкая корреляция между смещением $K\beta$ -полосы Al и длиной связи Al — O в октаэдрической [97] и между сдвигом $K\alpha_{1,2}$ и $R_{\text{Al-O}}$ в тетраэдрической [98] координации. Эти корреляции нашли полуколичественное обоснование в методе MO [99]. Начиная с работы [100], было обнаружено много доказательств зависимости энергии $K\alpha$ -дублета Al от его координации в кислородных соединениях [101—105]. Среднее значение $\Delta E_{K\alpha}$ (Al) при к. ч. 4 равно 0,24 эв, при к. ч. 6 — 0,38 эв [104], что по соответствующей кривой рис. 64 отвечает зарядам

+0,9 (к.ч. 4) и +1,2 (к.ч. 6). Сильная зависимость $K\alpha$ -спутников Al от к. ч. (и сорта ближайших соседей) была также недавно установлена в работе [106]: например, среднее значение сдвига $\Delta E_{K\alpha}$ в кислородных соединениях Al составляет 0,60 эв при к. ч. 4 и 0,80 эв при к. ч. 6. Это соответствует разности эффективных зарядов в двух положениях $\sim 0,3 e$ [94].

В работе [107] были проведены тщательные измерения положения $K\alpha$ -дублета и $K\beta$ -полосы Mg в силикатных минералах, отличающихся разными к. ч.: акерманите $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (к. ч.-4), энстатите MgSiO_3 , форстерите Mg_2SiO_4 (к. ч.-6) и пиропе $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (к. ч.-8). Было установлено заметное смещение $K\alpha$ -дублета в сторону больших энергий с ростом к. ч.: $\Delta E_{K\alpha} = 0,30$; 0,35 и 0,40 эв при к. ч. 4, 6 и 8 соответственно. Из зависимости $\Delta E_{K\alpha}$ от степени ионизации (рис. 64) находим эффективные заряды Mg около +1,3; +1,5 и +1,6 соответственно. Однако необходимо иметь в виду, что эти оценки указывают лишь на порядок величин изменения зарядов при изменении к. ч. и не могут претендовать на высокую точность. В качестве аргумента укажем на измерения сдвига $K\alpha_{1,2}$ для многих соединений олова, проведенные в работе Л. Л. Макарова с соавторами [85]: при обработке экспериментальных результатов было обнаружено, что изоструктурные соединения (с неизменным к. ч. Sn) образуют выборки, в пределах которых зависимость сдвига от заряда (степени ионности) носит более закономерный характер, чем в полной группе.

Это наблюдение объясняется зависимостью величины сдвига рентгеновской линии от типа гибридизации валентных орбиталей (см. табл. V.14), благодаря которой следует в принципе строить отдельные кривые зависимостей сдвигов от степени ионизации для разных к. ч.

Из проведенного выше далеко неполного обзора и анализа результатов рентгеноэлектронного и рентгеноспектрального методов очевидны их огромные возможности в углубленном изучении характера химической связи в кристаллах и в формировании основных представлений современной теоретической и энергетической кристаллохимии.

5. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

Рентгеновские лучи рассеиваются электронами, поэтому экспериментальное изучение картины рентгеновской дифракции кристаллической решеткой дает непосредственную информацию о распределении электронной плотности. Этот единственный прямой способ «видеть» электроны очень давно привлекает к себе внимание как метод изучения химической связи, несмотря на значительные экспериментальные и теоретические трудности. Частично они уже были рассмотрены в разделах 4—6 главы III в связи с применением метода для определения размеров и деформации атомов в кристалле. Суммируя это обсуждение, можно сказать, что основная причина экспериментальных затруднений заключается в том, что метод дает информацию о распределении полной электронной плотности, в которой плотность валентных электронов составляет обычно лишь небольшую долю. Поэтому требуется очень высокая точность (около 1%) в измерении абсолютных интенсивностей рентгеновских отражений и тщательное введение всех необходимых поправок при обработке экспериментальных данных.

Наиболее строгий и последовательный подход к оценке зарядов атомов в кристаллах, еще в 1926 г. предложенный Комптоном [108], состоит в построении электронной плотности путем суммирования ряда Фурье (III. 1) и последующем интегрировании электронной плотности в окрестности данного атома. Разность между числом электронов, полученных в результате такого интегрирования, и числом электронов в нейтральном атоме и есть, очевидно,

эффективный заряд атома. Именно этим путем на заре рентгеноструктурного анализа (в 1926 г.) В. Брэгг [109] нашел, что в берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ заряд Si близок к $+1,5$, а Al — к $+1,6$, а несколько позже он установил [110], что в диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ заряд Si около $+2$. Затем Р. Брилл оценил заряд Si в кварце $\text{SiO}_2 < +2$ [111]. Метод интегрирования электронной плотности был применен в разное время к кристаллу NaCl [112, 113]. Он привел к зарядам $+0,92$ [112] и $+0,95$ [113] для Na, $-0,84$ [112] и $-0,70$ [113] для Cl. Любопытно отметить, что эти оценки очень хорошо согласуются с независимыми определениями зарядов в тех же соединениях другими методами (см. предыдущие разделы и табл. V.2, V.12, V.16).

Хотя первые работы принесли видимый успех, это не могло скрыть от внимания исследователей потенциальных опасностей рассматриваемого подхода. Даже если экспериментальные значения интенсивностей отражений получены с предельно возможной точностью (порядка $\pm 1-2\%$ [114—116]), остаются ограничения метода принципиального характера. К ним относится, например, неполнота экспериментального набора данных по интенсивностям отражений. Ряд (III.1) бесконечный, а число экспериментально измеряемых рефлексов ограничено в связи с законом Брэгга — Вульфа $n\lambda = 2d \sin \theta$ (λ — длина волны рентгеновского излучения, d — межплоскостное расстояние), по которому порядок отражений n ограничен тем, что $\sin \theta$ (θ — угол отражения) не может быть больше 1. Эта трудность частично преодолевается выбором возможно более короткой длины волны и уменьшением температуры, при которой производятся измерения. Потеря части членов ряда (III.1) приводит, тем не менее, к так называемым эффектам обрыва ряда (ложным максимумам и минимумам электронной плотности). Существует несколько возможностей устранения эффектов обрыва (см. раздел 4 главы III). Другие принципиальные затруднения при построении карт электронной плотности и последующем интегрировании с целью получения зарядов атомов заключаются в определенном произволе при проведении границ между атомами, которые заставляют прибегать к предположению о сферической симметрии атомов, искусственно делить участки перекрывания и т. д. На эти и другие трудности указывали неоднократно [117—121].

В последние годы, однако, после длительного периода критики и переоценки метода, к нему вновь возвращаются с известной долей осторожности. Так, на основе новых экспериментальных данных Р. Брилл получил методом прямого интегрирования рядов Фурье [122] (при условии проведения границы между атомами по минимуму электронной плотности между ними) заряд на атомы Na $+0,98$ (на Cl $-1,3!$) в NaCl, $+1,72$ на Mg и $-1,80$ на O в MgO, $+0,88$ на Li в LiF. Тем же способом авторы работы [123] определили, что перенос заряда в LiH от Li к H находится в пределах $0,8-1,0 e_0$. Для LiF метод интегрирования электронной плотности сферических атомов дал следующие результаты: $+0,93 \pm 0,02$ для Li и $-0,52 \pm 0,08$ для F [124]. В более недавней работе [125] путем построения карт электронной плотности было найдено, что в Mg_2Si атом Mg несет положительный заряд около $+1,5$, а атом Si — отрицательный ~ -1 . Приведенные примеры показывают типичное положение с несоблюдением принципа электронейтральности при таких расчетах зарядов. Оно вызвано неопределенностью в проведении границ и определении формы атомов по картам электронной плотности. Особенно это относится к анионам, электронное облако которых более деформировано и сильнее отклоняется от сферической симметрии (см. раздел 8 главы III). По этой причине, например, в работе [126] был определен интегрированием лишь заряд Mg в MgF_2 (около $+1,9$), из-за деформации иона F его заряд оценить оказалось затруднительным.

Подробное обсуждение проблемы выбора доли отдельных атомов в полной электронной плотности кристалла проведено недавно в обзоре [127]. В частности, в нем подчеркнута, что упрощенное решение этого вопроса,

предложенное в работах [123, 128], а именно, деление объема кристалла на ячейки Вигнера — Зейтца, не достигает цели. Так, в случае структуры типа NaCl к каждому атому относят куб с длиной ребра $a/2$ (a — период элементарной ячейки). Расчеты Вейсса [128] показали, что даже при наложении электронной плотности ионов Li^+ и H^- в отдельных ионных «кубиках» оказывается не по 2 электрона, как можно было ожидать, а 2,6 в ячейке Li и 1,4 — в

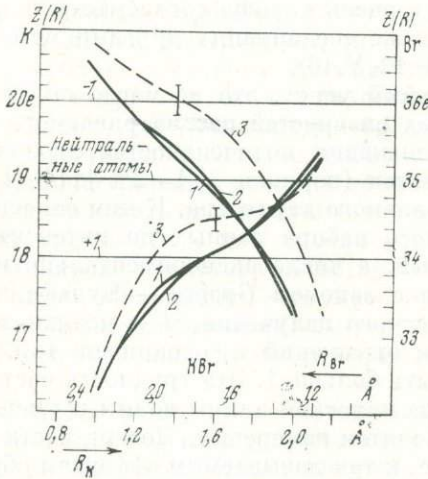


Рис. 67. Интегральное число электронов в сферах вокруг атомов К и Вг в кристалле КВг как функция радиусов сфер

- 1 — для модели кристалла, построенного из нейтральных атомов;
- 2 — из свободных ионов K^+ и Br^- ;
- 3 — экспериментальные данные

ячейке Н. Самое неожиданное то, что и в случае наложения электронной плотности свободных атомов Li и H получаются те же числа заполнения атомных ячеек. Это происходит из-за диффузности электронной плотности $1s$ -орбитали H^- в первом случае и $2s$ -орбитали Li — во втором и «перетекании» этой плотности в «чужую» ячейку. Экспериментальная электронная плотность соответствует $1,55 \pm 0,02$ электрона в ячейке Н и $2,45e$ в ячейке Li, что связано с некоторым сжатием электронной оболочки H^- в кристаллическом поле (см. раздел 3 главы III). Для MgO аналогичный анализ числа электронов в кислородной ячейке Вигнера — Зейтца дает: теоретическая ковалентная модель Mg^0O^0 — 8,0, полуионная модель Mg^+O^- — 8,1, а эксперимент — $8,4 \pm 0,1$ [128].

Если указанный метод полностью не пригоден для оценки зарядов атомов, то способ интегрирования по сферическим областям вокруг атомов очень чувствителен к выбору радиуса сферы. На рис. 67, взятом из обзора [127], показана зависимость чисел электронов в сферах вокруг К и Вг в КВг от радиусов этих сфер. Можно видеть, что, во-первых, такие различные модели строения этого кристалла, как наложение атомов K^0Br^0 или наложение ионов K^+Br^- дают практически одинаковые зависимости, и, во-вторых, ошибка в оценке радиуса иона порядка $0,1 \text{ \AA}$ (типичная ошибка таких определений, см. раздел 6 главы III) приводит к крупной ошибке в числе электронов $0,1$ — $0,4 e_0$. Кроме того, заметная доля электронной плотности (около $0,5$ — $1,0 e_0$) остается вне сфер атомов. Это объясняет трудность получения достаточно точных оценок зарядов путем прямого интегрирования электронной плотности.

Существенно новый метод определения зарядов по точным и полным дифракционным данным был предложен недавно Кюппенсом и др. [129—131]. Он заключается в сравнении экспериментальной $\rho_{\text{эксп}}$ и теоретической $\rho_{\text{геор}}$ электронных плотностей:

$$\rho_{\text{эксп}} = \rho_{\text{геор}} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} \quad (\text{V.35})$$

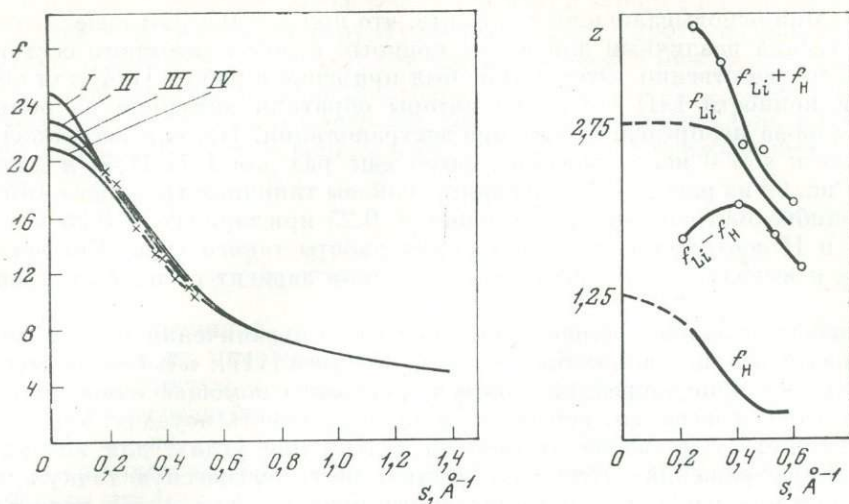


Рис. 68. Теоретические f -кривые для разных состояний ионизации марганца: Mn^0 (I), Mn^{2+} (II), Mn^{3+} (III) и Mn^{4+} (IV); крестиками показаны экспериментальные значения для марганца в MnO

Рис. 69. Экстраполяция экспериментальных факторов рассеяния атомов Li и H в кристалле LiH

Здесь φ_u, φ_v — АО (выраженные в виде суммы гауссовых функций), ρ_{uv} — параметры заселенности. Поскольку рассеяние рентгеновских лучей плотностью $\varphi_u \varphi_v$ может быть рассчитано, то задача состоит в определении параметров заселенности ρ_{uv} путем минимизации разности $(\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{теор}})$ методом наименьших квадратов. Квантовохимический анализ плотности $\rho_{\text{теор}}$ определенным образом связывает ρ_{uv} с зарядами атомов, что позволяет определить последние. Таким путем было изучено, например, распределение зарядов в минерале керните $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$ [131]. Окончательные значения эффективных зарядов: +0,4—0,5 для Na, +0,4—0,7 для B, +0,1—0,4 для H и —0,4—0,5 для O. Можно заключить, что заряды кажутся весьма разумными, хотя и несколько низки по абсолютной величине (по крайней мере, для Na и O). Кроме того, метод не позволяет различить заряды Na в двух позициях (с к. ч. 4 и 5), в тетраэдрическом и тригональном окружении, O в мостиках B—O—B, в гидроксильной группе OH и в молекулах воды H_2O . Тем не менее, первые результаты применения этого метода весьма обнадеживают и заставляют верить в его будущее.

Одна из основных принципиальных трудностей рентгенографического метода связана с тем, что чувствительными к перераспределению электронной плотности внешних валентных оболочек в результате образования химической связи являются только немногие рефлексы с малыми углами отражения. Причина этого понятна из рис. 68, на котором изображены теоретические атомные кривые рассеяния $f(s)$ различных ионов Mn, полученные с помощью волновых функций ССП [132]. Можно видеть, что $f(s)$ различаются для разных валентных состояний только при малых $s = \sin \theta/\lambda$, причем $f(0) = Z$, т. е. точка пересечения f с осью ординат соответствует полному числу электронов атома или иона. К сожалению, не существует экспериментальных отражений при очень малых s , а тем более при $s = 0$, поэтому необходима экстраполяционная процедура для отыскания Z .

Метод экстраполяции был впервые предложен еще в 1918 г. Дебаем и Шерером [133], которые использовали экстраполяцию отношения $(f_F - f_{Li}) / (f_F + f_{Li})$ для доказательства того, что Li и F в LiF находятся в ионном сос-

тоянии. Они основывались на том факте, что при $s = 0$ это отношение оказывается весьма различным для чисто ионного и чисто атомного состояний: $2/3$ и $1/2$ соответственно. Этот метод был применен в работе [134] для оценки степени ионности LiH $\sim 0,5$, но авторы обратили внимание на большую ошибку из-за неопределенности при экстраполяции. Прямая экстраполяция f -кривых к $s = 0$ использовалась затем еще раз для LiH [135] и для ZnS [136]. Рис. 69 из работы [135] поясняет, каковы типичные трудности этого метода: ошибка экстраполяции составляет $\pm 0,25$ при зарядах $+ 0,25$ и $-0,25$ для Li и H соответственно. Анализируя работы такого типа, Кокрен [121] пришел к выводу, что их результаты целиком зависят от пути экстраполяции.

Сознавая указанные выше принципиальные ограничения метода, многие исследователи присоединяются к словам Джеймса [117]: «Любая попытка определить состояние ионизации атомов в кристалле с помощью измерений атомных факторов рассеяния, вероятно, должна потерпеть неудачу, так как эти кривые будут существенно отличаться только при углах, для которых не существует отражений». Несмотря на столь пессимистическую точку зрения, до сих пор продолжают многочисленные поиски новых путей использования экспериментальных атомных факторов рассеяния для изучения химической связи, хотя от прямой экстраполяции $f(s)$ к $s = 0$ отказались. Во многих работах сравнивают тщательно измеренные f -кривые отдельных атомов с теоретическими для различных состояний ионизации, как, например, для Mn в MnO [137], см. рис. 68. Из этого сравнения авторы [137] сделали вывод о близости состояния ионизации Mn в окисле к $+ 2$. Подобным путем были сделаны заключения о заряде O в Cu_2O [138] ($-1,8$) и положительном заряде Cu в CuCl , CuBr и CuI [139]. Здесь следует заметить, что электронографические измерения в принципе более чувствительны к состоянию ионизации, так как амплитуда рассеяния для электронов пропорциональна $Z - f(s)$. Это свойство было использовано для установления значительной ионности химической связи в LiH [140] и оценке зарядов атомов в MnO $1,00 \pm 0,11$ [141].

При сопоставлении измеренных и теоретических значений f -кривых следует ожидать различий только при малых s . Поэтому часто прибегают к точному измерению лишь немногих малоугловых рефлексов. Так, например, оказалось, что для нитридов типа Fe_4N и Mn_4N интенсивности рефлексов (100) и (110) зависят в основном от заряда N. Тщательное измерение этих рефлексов в Fe_4N [142] и в Mn_4N [143] показало, что заряд N в этих соединениях отрицательный, но более точные оценки из этих данных нельзя было извлечь. Однако затем с помощью электронографических измерений Накагура [144] пришел к электронной структуре $\text{Fe}^0(\text{Fe}^{1/3+})_3\text{N}^-$ с двумя различными состояниями железа и определил состояния ионизации азота в Fe_2N [145] и углерода в Mo_2C [146]: N^- и C^- соответственно. Более поздние и более детальные рентгенографические исследования нитрида ванадия VN [147] и карбида ниобия NbC [148] позволили дать следующие оценки зарядов: ~ -2 для N в VN [147] и $-1,0 \pm 0,2$ для C в NbC [148].

Из других соединений наиболее тщательно изучен рентгенографически арсенид галлия GaAs [149—154]. Для этого вещества со структурой типа сфалерита ZnS наиболее чувствителен к перераспределению валентных электронов рефлекс (200), так как структурная амплитуда F (200) пропорциональна разности ($f_{\text{As}} - f_{\text{Ga}}$). Демарко и Вейсс [149] измерили F (200) на совершенном кристалле GaAs и получили $1,36 \pm 0,05$. Теоретическое значение F (200) с f -кривыми для нейтральных атомов Ga^0 и As^0 равно 1,17 (доля остовов 0,42, вклад валентных электронов 0,75). Превышение измеренного значения над теоретическим свидетельствует о переносе электронной плотности от Ga к As. На основе этих данных Крегер [150] смог оценить заряды в GaAs ($0,51 \pm 0,13$), однако подробности расчета не указаны. В более поздних работах [151—153] подтверждается факт переноса заряда от Ga к As.

В попытке определить более точные значения зарядов на основе измерений (200) для соединений со структурой типа ZnS Сирота и Гололобов [154] предположили, что существует пропорциональность между отношением разности факторов рассеяния нейтральных атомов $|f_1^0 - f_2^0|_{200}$, мысленно помещенных на отражающую плоскость (200), к экспериментально наблюдаемой амплитуде $|F_{200}|$ и отношением чисел электронов в нейтральных $|Z_1 - Z_2|$ и «реальных» атомах $|Z_1 + z\varepsilon - (Z_2 - z\varepsilon)| = |Z_1 - Z_2 + 2z\varepsilon|$:

$$\frac{|f_1^0 - f_2^0|_{200}}{|F_{200}|} = \frac{|Z_1 - Z_2|}{|Z_1 - Z_2 + 2z\varepsilon|} \quad (V.36)$$

После измерения F_{200} и введения необходимых поправок из уравнения (V.36) можно определить эффективные заряды $z\varepsilon$. Однако легко показать непосредственными расчетами, что предположения, на которых основано уравнение (V.36), слишком грубы. Даже в рамках весьма неточного представления о подобии атомных амплитуд рассеяния $f_i = Z_i f$, где f — одноэлектронный фактор рассеяния, равенство (V.36) соблюдалось бы очень приблизительно и то лишь когда Z_1 и Z_2 велики и мало отличаются друг от друга.

Поэтому в более поздней работе Сироты с сотрудниками [155] была предложена модификация этого метода, которая представляет собой в значительной степени возврат к методу экстраполяции. Как показано на рис. 70 на примере фосфида галлия GaP [156], экспериментальные значения квадратов структурных амплитуд трех типов F_1^2, F_2^2, F_3^2 образуют плавные кривые на графике их зависимости от суммы квадратов индексов $(h^2 + k^2 + l^2)$. Экстраполяция кривой F_3^2 , на которую попадают амплитуды типа $|F_{200}|^2 = (f_{Ga} - f_P)^2$, дает при пересечении с осью ординат, т. е. при $h^2 + k^2 + l^2 = 0$ и $\sin \theta/\lambda = 0$ значение $|F_3|_{000}^2 = 225 \pm 4$ или $|F_3|_{000}^{\text{экссп}} = 15 \pm 0,2$. Последняя величина может быть представлена как разность чисел электронов в атоме Ga ($Z_{Ga} - z\varepsilon$) и атоме P ($Z_P + z\varepsilon$), т. е.

$$Z_{Ga} - z\varepsilon - Z_P - z\varepsilon = |F_3|_{000}^{\text{экссп}}$$

и отсюда

$$z\varepsilon = \frac{Z_{Ga} - Z_P - |F_3|_{000}^{\text{экссп}}}{2} \quad (V.37)$$

Поскольку $Z_{Ga} - Z_P = 16$, то из уравнения (V.37) получаем для GaP $z\varepsilon = 0,5 \pm 0,1$. Это значение в пределах ошибки не отличается от оценки по уравнению (V.36) $z\varepsilon = 0,75 \pm 0,20$. Поэтому полученные по (V.36) значения зарядов для ряда соединений типа $A^{III}B^V$ приведены в табл. V.20, где ошибка измерений F_{200} сравнивается с относительным расхождением между теоретическим и экспериментальным значением этой амплитуды [157]. В качестве примера применения этого метода для соединений другого типа (с той же структурой) используются данные для HgTe [158]. Отметим также, что метод Сироты был использован в работе [159] для изучения зарядов атомов в твердых растворах GaP — GaAs и показал заметное уменьшение заряда Ga с ростом содержания As (от 0,6 до 0,04).

К сожалению, более обоснованный вариант метода Сироты и др. (V.37) страдает практически теми же недостатками, что и метод прямой экстраполяции, рассмотренный выше. Поэтому остается актуальной задача получе-

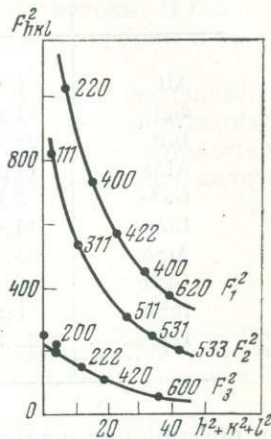


Рис. 70. Зависимость квадрата структурных амплитуд F^2 фосфида галлия от суммы квадратов индексов $(h^2 + k^2 + l^2)$

Т а б л и ц а V.20

Эффективные заряды атомов в соединениях $A_{III}B_V$ и в HgTe, полученные рентгенографическим методом [154, 157, 158]

$A_{III}B_V$	$ F _{200}^{\text{эксп.}}$	$\frac{ F _{200}^{\text{эксп.}} - F _{200}^{\text{теор.}}}{ F _{200}^{\text{теор.}}}, \%$	$z\epsilon$
AlP	1,96 ($\pm 5\%$)	-70	0,80 \pm 0,20
GaP	11,62 ($\pm 2\%$)	- 2,5	0,75 \pm 0,20
InP	28,42 ($\pm 1\%$)	- 2,4	0,58 \pm 0,15
AlAs	17,10 ($\pm 1\%$)	+ 6	0,60 \pm 0,15
GaAs	2,68 ($\pm 4\%$)	+26	0,51 \pm 0,10
InAs	14,03 ($\pm 1\%$)	- 4,5	0,35 \pm 0,07
AlSb	33,11 ($\pm 1\%$)	- 2,8	0,45 \pm 0,08
GaSb	19,17 ($\pm 1\%$)	+ 4	0,43 \pm 0,07
InSb	1,96 ($\pm 5\%$)	+18	0,18 \pm 0,05
HgTe	22,36 ($\pm 2\%$)	- 5,0	0,60 \pm 0,05

ния информации о зарядах атомов путем сопоставления теоретических моделей и опыта в той области отражений, где экспериментальные значения непосредственно получены. Вычисления, проведенные нами для ряда соединений со структурой типа NaCl [160], показали, что наиболее чувствительный к перераспределению валентных электронов рефлекс (111) иногда обнаруживает существенные различия для атомной и ионной моделей: например, на 5% для NaCl, на 6% для LiH и на 15% для MgO. Для первого и последнего из этих соединений в литературе имеются неоднократные точные измерения структурных амплитуд, в том числе F_{111} . Например, для MgO наиболее точное экспериментальное значение $^1 F_{111}/4$ Тогава [161], полученное с помощью абсолютных измерений (см. также [162, 163]), равно $2,85 \pm 0,10^*$. Сопоставляя его с крайними значениями F_{111} для чисто атомной (3,13) и чисто ионной (2,68) моделей, мы получили следующую оценку зарядов атомов в MgO: $1,2 \pm 0,4$ [160]. Подобным образом соответствующий ряд значений для NaCl ($F_{111}^{\text{эксп.}}/4 = 4,76 \pm 0,04$; $F_{111}^{\text{теор.}}/4 = 4,80$ (ионы) = 4,68 (атомы) указывает на большую степень ионности связи и близость зарядов в этом соединении к 0,8 [160]. Разумные оценки, полученные этим способом, оставляют надежду на возможность в будущем расширить его применение, хотя уже сейчас достаточно ясно, что вообще рентгенографический метод определения эффективных зарядов стоит перед огромным количеством принципиальных нерешенных проблем.

ВЫВОДЫ

1. Понятие эффективного заряда атома в соединении является одним из наиболее плодотворных обобщений теоретической химии, позволяющим перебросить мост между классической ионной теорией и современными представлениями о химической связи в молекулах и кристаллах.

2. Существует очень большое число способов полуэмпирических и эмпирических оценок эффективных зарядов, среди которых выделяются две ос-

¹ С учетом индивидуальных температурных поправок и действительной части поправки на аномальную дисперсию для Mg.

новые группы методов, соответственно классификации зарядов на статические и динамические. В каждой из этих групп отдельные методы дают согласованные (в пределах ошибок) друг с другом значения зарядов.

3. В определениях статических (химических) эффективных зарядов атомов по-прежнему существенную роль играют термохимические методы, но на первое место по количеству и точности результатов в последнее время выдвигаются рентгеноспектральный и рентгеноэлектронный методы. В ближайшем будущем следует ожидать дальнейшего прогресса в их теории и экспериментальных усовершенствованиях.

4. Рентгенографический метод, единственный прямой метод исследования электронной плотности кристаллов, продолжает длительное время привлекать к себе внимание исследователей, хотя принципиальные экспериментальные и теоретические трудности этого подхода по существу еще далеко не преодолены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Полинг (Паулинг). Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947.
2. С. А. Coulson, L. B. Redei, D. Stocker. Proc. Roy. Soc., 1962, A 270, № 1342, 357.
3. Я. К. Сыркин. Усп. хим., 1962, 31, 397.
4. Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов. Рентгеноспектральное определение зарядов атомов в молекулах. М., Изд-во «Наука», 1966.
5. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Усп. хим., 1969, 38, 194.
6. А. А. Левин. Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, XVII, № 3, 309.
7. С. С. Бацанов. Усп. хим., 1968, 37, вып. 5, 778.
8. R. Marshall, S. S. Mitra. Phys. Rev., 1964, 134A, 1019.
9. B. D. Saksena. Phys. Rev., 1951, 81, 1013.
10. H. D. Vasileff. Phys. Rev., 1955, 97, 896.
11. J. L. Birman. Phys. Rev., 1958, 109, 810.
12. С. А. Coulson, C. Zauli. Molec. Phys., 1963, 6, 525.
13. J. Suchet. C. r. Acad. Sci., 1964, 258, N 8, 2305.
14. Ж. П. Сюше. Физическая химия полупроводников. М., изд-во «Металлургия», 1969.
15. К. Б. Толыго. В сб. «Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов». Минск, изд-во «Наука и техника», 1973.
16. О. А. Есин. Изв. вузов, серия черная металлургия, 1960, № 8, 5.
17. Ш. М. Рахимбаев. Ж. физ. хим., 1965, 39, 352.
18. Ш. М. Рахимбаев. Ж. физ. хим., 1966, 40, № 12, 3089.
19. H. Gutbier. Z. Naturforsch., 1964, 19a, 1154.
20. Л. А. Май. Изв. АН Латв. ССР, серия хим., 1972, № 5, 552, 629.
21. Ю. М. Голутвин. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. Изд-во АН СССР, 1962.
22. В. С. Урусов. Ж. структ. хим., 1966, 7, 439.
23. В. С. Урусов. Геохимия, 1965, № 9.
24. L. Wharton, R. A. Berg, W. Klemperer, J. Chem. Phys., 1963, 39, 2023.
25. О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина. Ж. структ. хим., 1964, 5, 440, 451.
26. A. Bondi. «Condensation and evaporation of solids», N. Y.—L., 1964, p. 181.
27. J. H. Hildebrand, J. Chem. Phys., 1947, 15, N 10, 727.
28. R. Wyckoff. Crystal structures, v. 2, N. Y.—L., 1964.
29. R. Hoppe. Z. anorg. allg. Chem., 1957, 291, 4.
30. J. Jortner, E. Wilson, S. A. Rice. J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 815.
31. К. Зигбан. Электронная спектроскопия. Изд-во «Мир», 1972.
32. Ha Tac Kyu, C. T. O'Konski. Chem. Phys. Letters, 1969, 3, № 8, 603.
33. T. A. Carlson. Atomic data, 1970, 2, 63.
34. L. C. Cusachs, H. S. Aldrich. Chem. Phys. Letters, 1971, 12, № 1, 197.
35. E. M. Baroody. J. Chem. Phys., 1970, 53, N 6, 2537.
36. В. С. Урусов. В сб. «Очерки современной геохимии и аналитической химии». Изд-во «Наука», 1972.
37. E. Clementi. Tables of atomis functions, Suppl. IBM J. Res. and Developm., 1965, 9, N 2.
38. И. М. Банд, М. Б. Тржасковская. Таблицы собственных значений энергий электронов, плотностей в нуле и средних значений в самосогласованных полях атомов и ионов. Изд. физ.-техн. ин-та им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Л., 1971.
39. J. W. Richardson, M. J. Blackman, J. E. Ranochak. J. Chem. Phys., 1973, 58, N 7, 3010.

40. W. Lotz. J. Opt. Soc. America, 1970, 60, N 2, 206.
41. W. E. Morgan, J. R. Van Wazer. J. Phys. Chem., 1973, 77, № 7, 964.
42. C. S. Fadley, J. Chem. Phys., 1968, 48, N 8, 3779.
43. K. Siegbahn. ESCA applied to the free molecules, North-Holland, Amsterdam, 1969.
44. J. Malm. Chem. Rev., 1965, 65, N 2, 199.
45. H. Basch. J. Chem. Phys., 1971, 55, 1922.
46. E. Paschalis, A. Weiss. Theoret. chim. acta, 1969, 13, N 5.
47. P. H. Citrin, T. D. Thomas. J. Chem. Phys., 1972, 57, № 10, 4446.
48. C. K. Jørgensen, H. Berthou. Mat.-Fys. medd. kgl. dan. vid. selsk., 1972, 38, № 15.
49. В. И. Нефедов. Применение рентгеноэлектронных спектров в химии. Итоги науки, М., ВИНТИ, 1973.
50. W. Bremser. Fortschr. chem. Forsch., 1973, 36, 1.
51. В. И. Нефедов. Ж. неорг. хим., 1973, 18, № 4, 931.
52. J. M. Thomas. J. Chem. Soc. Farad. Soc., 1972, 68, p. 2, N 5, 755.
53. L. N. Kramer, M. P. Klein. J. Chem. Phys., 1969, 51, N 8, 3618.
54. B. J. Lindberg. Phys. ser. 1, 1970, N 5—6, 286.
55. В. И. Нефедов, В. С. Урусов, М. М. Кахана. Геохимия, 1972, № 1.
56. R. Nordberg, Inorg. Chem., 1970, 9, N 11, 2469.
57. I. Adams, J. M. Thomas, G. M. Vaccaro. Earth and Planet. Science Letters, 1972, 16, N 3, 429.
58. W. T. Huntress, L. Wilson. Earth and Planet. Science Letters, 1972, 15, № 1, 59.
59. M. Raymond, D. Virgo. Carnegie Inst. Year Book, 71, Washington, 1972, p. 504.
60. C. J. Nickols, D. S. Urch, A. N. L. Kay. J. Chem. Soc., 1972, N 21, 1198.
61. F. Freund, M. Hamich. Fortschr. Mineral., 1973, 48, N 2, 243.
62. Lo I. Yin, S. Ghose, I. Adler. Science, 1971, 173, N 3997, 633.
63. A. Faessler, M. Goehring. Naturwiss., 1952, 39, 169.
64. W. Nefedov. Phys. Status solidi, 1962, 2, 904.
65. А. Т. Шуваев. Изв. АН СССР, серия физ., 1961, 25, 986.
66. А. Т. Шуваев. Изв. АН СССР, серия физ., 1964, 28, 758.
67. В. И. Нефедов. Ж. структ. хим., 1964, 5, № 4, 649, 651.
68. В. С. Урусов. Докл. АН СССР, 1966, 166, № 3.
69. F. A. Gianturco, C. A. Coulson. Mol. Phys., 1968, 14, N 3, 233.
70. F. A. Gianturco, C. A. Coulson. Inorg. chim. acta, 1969, 3, N 4, 607.
71. О. И. Сумбаев. Ж. эксп. и теор. физики, 1969, 57, № 11, 1716.
72. Л. М. Даутов, Д. К. Каинов. Изв. АН Каз. ССР, 1969, № 4, 1, 10.
73. G. Leonhardt, A. Meisel. J. Chem. Phys., 1970, 52, N 12, 6189.
74. Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, В. С. Зыков, А. И. Грушко, О. И. Сумбаев, И. М. Банд, М. Б. Тржасковская. Ж. эксп. и теор. физики, 1971, 61, № 5, 1757.
75. K. Adler, G. Vaur, U. Raff. Helv. phys. acta, 1972, 45, N 5, 765.
76. Ю. П. Смирнов, О. И. Сумбаев, Е. В. Петрович, В. С. Зыков, А. И. Егоров, А. И. Грушко. Ж. эксп. и теор. физики, 1969, 57, 1139.
77. В. И. Нефедов. Ж. структ. химии, 1966, 7, 549.
78. J. Blomquist, B. Roos, M. Sundbom, Chem. Phys. Letters, 1971, 9, N 2, 160.
79. В. И. Нефедов. Ж. структ. химии, 1972, 13, № 2, 352.
80. А. Т. Шуваев. Изв. АН СССР, серия физ., 1967, 31, № 6, 898.
81. T. Sato, Y. Takahashi, K. Yabe. Bull. Chem. Soc. Japan. 1967, 40, N 2, 298.
82. Y. Takahashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, N 3, 587.
83. Y. Takahashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45, N 1,
84. В. Т. Шарай, О. И. Пашковский. В сб. «Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов». Минск, изд-во «Наука и техника», 1973.
85. Л. Л. Макаров, Ю. П. Костинов, Г. П. Костинова. Теор. и эксп. химия, 1972, 8, вып. 3, 403.
86. В. С. Урусов. Геохимия, 1970, № 2, 248.
87. В. И. Нефедов. Ж. структ. хим., 1969, 10, № 5, 837.
88. C. G. Dodd, G. L. Glen. Amer. Miner. 1969, 54, N 9—10, 1299.
89. D. G. W. Smith, R. K. O'Nions. Chem. Geol., 1972, 9, N 1, 29.
90. J. A. Tossell. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 3, 583.
91. В. С. Урусов. Геохимия, 1967, № 4, 399.
92. В. Ф. Демехин, В. П. Саченко. Изв. АН СССР, серия физ., 1967, 31, № 6, 900.
93. F. A. Gianturco. J. Phys. (Proc. Phys. Soc.), 1968, B 1, № 4, 614.
94. L. Papula, W. Strehl, N.-U. Chun. Theoret. chim. acta, 1971, 22, N 1, 149.
95. D. M. Koffman, S. H. Moll. Adv. in X-ray analysis, N. Y., 1966, 9, p. 329.
96. G. E. Brown, G. V. Gibbs. Amer. Mineral., 1969, 54, N 11—12, 1528.
97. E. W. White, G. V. Gibbs. Amer. Mineral., 1969, 54, N 5—6, 931.
98. R. Wardle, G. W. Brindley. Amer. Mineral., 1971, 56, 2123.
99. J. A. Tossell. J. Phys. and Chem. Solids, 1973, 34, N 2, 307.
100. E. W. White, H. A. McKinstry, T. F. Bates. Adv. in X-ray analysis, 1958, 2, 239.
101. D. E. Day. Nature, 1963, 200, 649.

102. *T. Egawa*. Clay Science, 1964, 2, 1.
103. *И. П. Лангутина, К. И. Нарбутт*. Изв. АН СССР, серия физ., 1967, 31, № 6, 912.
104. *А. Т. Шуваев, М. А. Блохин, Е. А. Израилевич*. Изв. АН СССР, серия физ., 1967, 31, № 6, 919.
105. *K. Lauger*. J. Phys. and Chem. Solids, 1971, 32, 609.
106. *K. Lauger*. J. Phys. and Chem. Solids, 1972, 33, 1343.
107. *F. Freund, M. Hamich*. Z. anorg. allg. Chemie, 1971, 385, N 3, 209.
108. *A. H. Compton*, X-ray and edelectrons, Van Nostrand, 1926.
109. *W. L. Bragg, J. West*. Proc. Roy. Soc., 1926, 3A, 691.
110. *W. L. Bragg*. Trans. Farad. Soc., 1929, 25, 291.
111. *R. Brill*. Ceramic Age, 1953, 61, № 3, 31.
112. *R. Brill, H. G. Grimm, C. Herman, Cl. Peters*. Ann. Phys., 1939, 34, 393. (русский перевод: Усп. хим., 1940, 9, вып. 4, 419).
113. *H. Witte, E. Wölfel*. Z. physik. Chemie, 1955, 3, 296.
114. *C. I. Brown*. Brit. J. Appl. Phys., 1964, 16, 127. (русский перевод: Ж. структур. хим., 1965, 6, 657).
115. *S. C. Abrahams, L. E. Alexander*. Acta Cryst., 1967, 20, N 1, 1.
116. *S. Miyake*. Acta Cryst., 1969, A25, N 1, 257.
117. *R. W. James*, The crystalline state, v. II, London, 1948.
118. *A. I. Snow*. Acta Cryst., 1951, 4, 481; J. Chem. Phys., 1951, 19, 1124.
119. *А. И. Китайгородский*. Рентгено-структурный анализ. М., 1950.
120. *W. Cochran*. Revs. Mod. Phys., 1958, 30, 47.
121. *W. Cochran*. Nature, 1961, 191, N 4783, 60.
122. *R. Brill*. Solid state physics, v. 20, 1, Acad. Press., N. Y.—L., 1967.
123. *R. S. Calder, W. Cochran*. J. Phys. and Chem. Solids, 1962, 23, 621.
124. *M. Merisalo, O. Inkinen*. Ann. Acad. Scient. Fenn., AVI, 1966, N 207.
125. *D. Panke, E. Wölfel, Z. Krist.*, 1969, 129, N 1—4, 59. См. также в сб. «Химическая связь в кристаллах», Минск, изд-во «Наука и техника», 1969.
126. *K. Niedergauer, S. Gotlicher*. Z. angew. Phys., 1970, 29, N 1, 16.
127. *K. Kurki-Suonio, P. Salmo*. Ann. Acad. Sci. Fenn., AVI, 1971, N 369.
128. *R. J. Weiss*. X-ray determination of electron distributions, Intersci. Publ., Amsterdam, N.-Y., 1966.
129. *P. Coppens, T. V. Willoughly, L. N. Csonka*. Acta Cryst., 1971, A27, 248.
130. *P. Coppens, D. Pautler, J. F. Griffin*. J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1051.
131. *P. Coppens, W. F. Cooper, F. K. Larsen*. Science, 1972, 176, N 4031, 165.
132. *D. T. Cromer, J. T. Waber*. Acta cryst., 1965, 18, 104.
133. *P. Debye, P. Scherrer*. Z. Phys., 1918, 19, 474.
134. *I. M. Bijvoet, K. Lonsdale*. Phil. Mag., 1953, 44, 204.
135. *M. S. Ahmed*. Phil. Mag., 1951, 42, 997.
136. *E. A. Jumpertz*. Z. Elektrochem., 1955, 59, 419.
137. *M. Kuriyama, S. Hosoya*. J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 1315.
138. *T. Suzuki*. J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 501.
139. *В. Ф. Дворянкин, Г. С. Юрьев*. Ж. структур. хим., 1967, 8, № 6.
140. *Э. Г. Пинскер, Р. Н. Курдюмова*. Кристаллография, 1958, 4, 501.
141. *А. Г. Бунтарь, В. В. Стороженко*. Изв. вузов, Физика, 1972, № 10, 63.
142. *N. Elliott*. Phys. Rev., 1963, 129, N 3.
143. *M. Kuriyama, S. Hosoya, T. Suzuki*. Phys. Rev., 1963, 130, 898.
144. *S. Nakagura*. J. Phys. Soc. Japan, 1968, 25, 488.
145. *S. Nakagura, K. Tanehashi*. J. Phys. Soc. Japan, 1968, 25, 840.
146. *S. Nakagura, M. Kikuchi, S. Oketani*. Acta Cryst., 1966, 21, 1009.
147. *S. Hosoya, T. Yamagishi, M. Tokonami*. J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, N 2, 363.
148. *M. Merisalo, O. Inkinen, M. Järvinen, K. Kurki-Suonio*. J. Phys. Solid State, 1969, C2, N 11.
149. *I. I. Demarco, R. J. Weiss*. Phys. Letters, 1964, 13, 209.
150. *F. A. Kröger*. Phys. Letters, 1965, 15, 218.
151. *R. Uno, T. Okano, K. Yukino, J. Phys. Soc. Japan*, 1970, 28, N 2, 437.
152. *R. Colella*. Phys. Rev., 1971, 3B, N 12, 4308.
153. *Р. Уно, А. Ишигаки*. В сб.: «Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах», Минск, изд-во «Наука и техника», 1972.
154. *Н. Н. Сирота, Е. М. Гололобов*. Докл. АН СССР, 1964, 156, 1076.
155. *N. N. Sirota, E. M. Gololobov, N. M. Olechnovič, A. U. Seleg*. Krist. and Techn., 1, № 1, 1966.
156. *Н. Н. Сирота, А. У. Шелег, Е. М. Гололобов*. В сб. «Химическая связь в кристаллах», Минск, изд-во «Наука и техника», 1969.
157. *N. N. Sirota*, Acta Cryst., 25, 1969, N 1, 223.
158. *Л. И. Клецинский, П. В. Шаравский, А. И. Инюткин*. В сб. «Химическая связь в кристаллах». Минск, изд-во «Наука и техника», 1969.
159. *K. Osamura, Y. Murakami*. Jap. J. Appl. Phys., 1971, 10, N 7, 835.
160. *V. S. Urusov*, Acta Cryst., 1966, 21, N 7, A255.
161. *S. Togawa*, J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 742.
162. *R. J. Weiss*. Acta Cryst., 1969, 25, N 1, 248.
163. *P. L. Sanger*. Acta Cryst., 1969, A25 N 6, 694.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Несомненно, что теория энергии сцепления атомов в кристаллах в будущем станет полностью квантовомеханической. Однако это будущее еще не кажется близким. Сейчас квантовохимические расчеты дают многое лишь для качественного понимания природы химической связи, но их точность, как правило, совершенно недостаточна для вычисления энергии связи атомов в кристалле.

Приведем два примера для иллюстрации современного состояния этой области квантовохимических расчетов. В работе известного квантового химика Ч. Коулсона [1] была сделана попытка неэмпирическим путем (так называемые вычисления типа *ab initio*, метод МО ЛКАО) найти волновые функции и энергию атомизации одного из наиболее простых кристаллов — нитрида бора BN со структурой типа сфалерита (12 электронов на «молекулу»). Различные варианты расчета привели к следующим значениям энергии атомизации BN: 0, 55, 65, 127, 128, 165, 176 ккал/моль. Большой диапазон этих цифр сам по себе характеризует степень зависимости результатов от типа приближения. Но даже наибольшие из этих значений, полученные с помощью улучшенных вариантов расчета, все еще значительно меньше, чем экспериментальная энергия атомизации E (BN, тип графита) = 300 ккал/моль (для модификации со структурой сфалерита это значение может быть на 10—20 ккал/моль меньше)¹.

В работе [2] был проведен квантовохимический (метод Гайтлера — Лондона) расчет энергии ординарной связи Si — O. Выбранные атомные волновые функции соответствовали четырехвалентному гибричному sp^3 -состоянию, т. е. моделировалась связь Si — O в кремнекислородных тетраэдрах, существующих в различных модификациях кремнезема SiO₂ и многочисленных силикатах.

Расчитанная энергия связи при равновесном межатомном расстоянии 1,58 Å (в кристобалите SiO₂ $R_{\text{Si-O}} = 1,59$ Å) оказалась $210 \pm \pm 10$ ккал/моль, что почти вдвое превышает экспериментальную энергию связи Si — O в кристобалите (110 ккал/моль). Авторы [2] сопоставляют расчитанную величину с энергией диссоциации молекулы SiO (193 ккал/моль), но в ней кремний находится в двухвалентном состоянии и связан с кислородом двойной связью на расстоянии 1,51 Å. Это означает, что электронное строение молекулы SiO далеко не соответствует принятой модели, и ее свойства не могут быть сравнены с результатами расчета.

Из приведенных выше примеров, которые вполне объективно отражают существующее положение, становится очевидным, что пока, к сожалению, неэмпирические квантовохимические вычисления не обеспечивают желаемой

¹ В оригинальной работе [1] вычисленные значения E (BN) ошибочно сопоставлены с теплотой образования $-\Delta H_{298}^0$ (BN, тип сфалерита) $\cong 35$ ккал/моль и сделан вывод об очень плохом согласии теории с опытом.

точности расчета E и, как будет видно из дальнейшего, еще уступают в этом отношении более простым полуэмпирическим методам. Развитие этих последних для кристаллических веществ началось практически лишь в середине 60-х годов, но к настоящему времени они смогли достигнуть определенного прогресса. Анализ этих методов и обзор первых результатов составляет содержание настоящей главы.

2. КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ (КРИСТАЛЛА ИЛИ МОЛЕКУЛЫ)

Уже в главе 1 (раздел 11) путем несложных рассуждений было показано, что энергия атомизации кристалла может быть представлена в виде суммы нескольких основных энергетических эффектов:

$$E = E_{\text{и}} + E_{\text{к}} + \Delta E, \tag{1.94}$$

где $E_{\text{и}}$ — эффективная ионная энергия, $E_{\text{к}}$ — энергия ковалентного взаимодействия, ΔE — изменение энергии при переносе электронной плотности между атомами — партнерами связи.

Покажем теперь, что имеются возможности квантовохимически обосновать это основное разложение энергии атомизации (1.94).

В методе валентных связей (ВС) волновую функцию двухэлектронной связи, такой, например, как одна из тетраэдрических σ -связей между атомами В и N в кристалле BN со структурой цинковой обманки, представляют как суперпозицию ионной и ковалентной составляющих:

$$\psi = a\psi_{\text{и}} + b\psi_{\text{к}}. \tag{VI.1}$$

Условие нормировки дает

$$a^2 + 2abS + b^2 = 1. \tag{VI.2}$$

Здесь $S = \int \psi_{\text{и}}^* \psi_{\text{к}} d\tau$ — интеграл перекрывания. В дальнейшем интегралом перекрывания часто пренебрегают, и в этом приближении получают для степени ионности связи

$$\varepsilon = \frac{a^2}{a^2 + b^2}; \quad 1 - \varepsilon = \frac{b^2}{a^2 + b^2} \tag{VI.3}$$

и для энергии связи

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \varepsilon E_{\text{и}} + (1 - \varepsilon) E_{\text{к}}. \tag{VI.4}$$

Здесь $E_{\text{и}} = \int \psi_{\text{и}}^* H \psi_{\text{и}} d\tau$, $E_{\text{к}} = \int \psi_{\text{к}}^* H \psi_{\text{к}} d\tau$.

Общее квантовомеханическое рассмотрение [3—5] дает для энергии связи кристалла выражение

$$E_{\text{св}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} - \sum_i q_i \int \frac{\rho(\bar{r})}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\bar{r}_1) \rho(\bar{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \\ - \sum_i q_i \int \frac{\rho_i^0(\bar{r})}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_i^0(\bar{r}_1) \rho_i^0(\bar{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \tag{VI.5}$$

Здесь $R_{ij} = |\bar{R}_i - \bar{R}_j|$ — межатомное расстояние, $r_{12} = |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ — расстояние между электронами, \bar{R}_i и q_i — соответственно радиус-вектор

и заряд i -атомного остова, ρ — плотность валентных электронов в кристалле, ρ_i^0 — распределение валентной электронной плотности i -нейтрального атома.

В (VI.5) первый член описывает отталкивание остовов, второй — притяжение валентного электронного облака ρ к атомным остовам, третий — взаимное отталкивание электронов, четвертый — притяжение валентных электронов в нейтральных атомах, а пятый — отталкивание электронов в нейтральном атоме.

Разделим теперь полную плотность ρ на атомные вклады ρ_i и введем эффективные числа электронов на отдельных атомах

$$n_i = \int \rho_i(\vec{r}) d\tau. \quad (\text{IV.6})$$

Тогда эффективный заряд i -иона будет $z_i e = q_i - n_i$. В этом случае сумму (VI.5) можно переписать в форме

$$E_{\text{св}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{z_i z_j e^2}{R_{ij}} + \sum_i q_i \int \frac{\rho_i(\vec{r}) - \rho_i^0(\vec{r})}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_i(\vec{r}_1) \rho_i(\vec{r}_2) - \rho_i^0(\vec{r}_1) \rho_i^0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (\text{VI.7})$$

Если использовать соотношения (II.4 — II.5), то первый член в (VI.7) становится $-A_R e^2/R$, т. е. равен маделунговской энергии взаимодействия ионов с эффективными зарядами $z e$ (эффективная ионная энергия $E_{\text{и}}$). Второй член в (VI.7) отражает изменение потенциальной энергии притяжения электронов к своим ядрам в результате перераспределения ρ при образовании кристалла, т. е. соответствует энергии переноса заряда ΔE . Третий вклад, связанный с межэлектронной обменной энергией, дает составляющую энергии ковалентного типа. Тогда (VI.7) можно представить в виде суммы эффектов, которая полностью совпадает с исходным разложением (1.94).

3. ЭВРИСТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ КАК ФУНКЦИИ МЕЖАТОМНОГО РАССТОЯНИЯ

Руководящим принципом для выбора формы потенциальной функции связи промежуточного (по степени ионности) характера должно быть сохранение ее общих черт, с одной стороны, с функциями классической теории энергии решетки, и, с другой стороны, с потенциальными функциями ковалентной связи таким образом, чтобы в предельных случаях осуществлялся переход между ними. Напомним основные формы уравнений энергии решетки:

$$U = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n} \quad (\text{уравнение Борна — Ланде, I.6});$$

$$U = -\frac{A}{R} + B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \quad (\text{уравнение Борна — Майера, I.10})$$

Важнейшие функции потенциальной энергии ковалентных (и межмолекулярных) связей следующие:

$$E = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^l} \quad (l > m, \text{ обобщенная функция Ми}) \quad (\text{VI.8})$$

$$E = -a \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + b \exp\left(-\frac{R}{\sigma}\right) \quad (\text{обобщенный потенциал Морзе}). \quad (\text{VI.9})$$

Комбинируя между собой эти четыре уравнения, можно получить модельные формы потенциала для связей промежуточного характера, которые содержат по меньшей мере три члена. Приведем только два основных:

$$E = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n} - \frac{C}{R^m}; \quad (\text{VI.10})$$

$$E = -\frac{A}{R} + B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - C \exp\left(-\frac{R}{\sigma}\right). \quad (\text{VI.11})$$

Для состояния равновесия получаем из (VI.10)

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_{R_0} = \frac{A}{R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} + \frac{mC}{R_0^{m+1}} = 0; \quad \frac{B}{R_0^n} = \frac{A}{nR_0} + \frac{mC}{nR_0^m}. \quad (\text{VI.10}')$$

Из этого условия

$$E_0 = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + \left(\frac{m}{n} - 1\right) \frac{C}{R_0^m}. \quad (\text{VI.12})$$

Подобным образом из (VI.11) имеем

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_{R_0} = \frac{A}{R_0^2} - \frac{1}{\rho} B \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) + \frac{1}{\sigma} C \exp\left(-\frac{R_0}{\sigma}\right); \quad (\text{VI.11}')$$

$$B \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \frac{A\rho}{R_0^2} + \frac{\rho}{\sigma} C \exp\left(-\frac{R_0}{\sigma}\right).$$

Окончательно для состояния равновесия

$$E_0 = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) + \left(\frac{\rho}{\sigma} - 1\right) C \exp\left(-\frac{R_0}{\sigma}\right). \quad (\text{VI.13})$$

Обычно принимают на основании опыта, что в функции Морзе (VI. 9) $\rho = 2\sigma$. Тогда (VI.13) переписывается в виде:

$$E_0 = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) + C \exp\left(-\frac{2R_0}{\rho}\right). \quad (\text{VI.14})$$

Отметим, что первые члены уравнений (VI.12) и (VI.13, VI.14) совпадают по форме с уравнениями Борна — Ланде и Борна — Майера соответственно. Очевидно, они соответствуют эффективному ионному члену $E_{\text{и}}$ в разложении (I. 94). Вторые члены этих уравнений естественно сопоставить с ковалентным вкладом $E_{\text{к}}$ в энергию атомизации. В общем случае коэффициенты A , B , C в уравнениях (VI.10—VI.14) зависят от степени ионности связи (эффективных зарядов атомов). Кроме того, в уравнении для энергии атомизации могут присутствовать и эффекты, не зависящие явно от R [типа ΔE в (I.94)]. В следующих разделах мы рассмотрим более подробно вид каждого из энергетических эффектов.

4. ЭФФЕКТИВНАЯ ИОННАЯ ЭНЕРГИЯ, ЭНЕРГИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ И ЭНЕРГИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

Эффективная ионная энергия $E_{\text{и}}$ легко может быть представлена как модификация выражения для энергии ионной решетки U :

$$E_{\text{и}} = \varepsilon^2 U = \varepsilon^2 \left[-\frac{A}{R} + \varphi(R) \right]. \quad (\text{VI.15})$$

¹ Поскольку $E_{\text{к}}$ — отрицательная величина, то коэффициент C в (VI.14) должен быть меньше нуля.

Здесь ε — степень ионности связи, определенная как отношение эффективного заряда $z\varepsilon$ к формальному ионному заряду z , $\varphi(R)$ — потенциал отталкивания. Последний может быть выражен обратным степенным законом Борна — Ланде или экспоненциальным Борна — Майера (или одной из многих других форм этого потенциала, приведенных в разделе 1 главы I). С экспоненциальной формой потенциала отталкивания для состояния равновесия получим

$$E_{\text{и}} = - \frac{A_R \varepsilon^2}{R} \left(1 - \frac{\rho}{R} \right). \quad (\text{VI.16})$$

Сравнивая (VI.16) с первым членом уравнения (VI.14), находим, что $A = A_R \varepsilon^2$. Для оценки эффективного ионного вклада могут быть использованы и упрощенные выражения:

$$E_{\text{и}} = - \frac{m \alpha_R z_M z_X \varepsilon^2}{2R} \left(1 - \frac{\rho}{R} \right); \quad (\text{VI.17})$$

$$E_{\text{и}} = - 256 \frac{m z_M z_X \varepsilon^2}{r_M + r_X}. \quad (\text{VI.18})$$

Здесь m — число атомов в формуле соединения, z_M и z_X — формальные ионные заряды, r_M и r_X — ионные радиусы, α_R — приведенная парциальная константа Маделунга, которая для координационных кристаллов изменяется в относительно узких пределах — от 1,7 до 1,5. Уравнение (VI.18) является производным от уравнения Капустинского (I.38).

Обычно принимают, что показатель отталкивания ρ имеет общее для всех соединений значение $0,345 \text{ \AA}$ — среднее для группы щелочных галогенидов. Однако отклонения ρ от среднего даже в этой узкой группе кристаллов достигают 50% [7]. Еще более существенно то, что изменения ρ носят закономерный характер: при замене аниона ρ увеличиваются от фторидов к иодидам, а при замене катиона, как правило, уменьшаются от соединений лития к соединениям цезия. Это означает, что ρ является функцией валентных свойств связанных атомов (ионов).

Попытаемся ниже дать приближенный теоретический анализ соотношений между величиной ρ и характеристиками валентных орбиталей. Квантовомеханическое рассмотрение отталкивания двух атомов гелия приводит к выражению [3]:

$$E_{\text{от}} = \frac{bS^2}{1-S^2} \simeq bS^2, \quad (\text{VI.19})$$

где S — интеграл перекрытия, b — некоторая постоянная. Приближенное равенство является следствием того, что $S < 1$. Существенно, что совершенно аналогичное выражение получается для функции отталкивания и валентно-связанных атомов (метод МО [6]). Таким образом, величина отталкивания пропорциональна квадрату интеграла перекрытия внешних орбиталей связанных атомов (ионов).

Уравнение (VI.19) дает квантовомеханическое подтверждение экспоненциальной формы потенциала отталкивания. Действительно, АО слейтеровского типа имеет вид $\psi = Nr^{n^*-1} \exp(-\xi r)$, где орбитальная экспонента $\xi = Z_*/n_*$ (Z_* — эффективный заряд ядра, n_* — эффективное главное квантовое число), r — расстояние электрона от ядра, N — нормировочный множитель. Уравнение (VI.19) тогда становится (для одинаковых атомов)

$$E_{\text{от}} = b' \exp(-2\xi R). \quad (\text{VI.20})$$

Сравнение (VI.20) и (VI.14) показывает, что должна существовать связь между показателем отталкивания и орбитальными экспонентами связываю-

Т а б л и ц а VI.1

Экспериментальные и вычисленные значения показателя отталкивания $1/\rho$ для молекул и кристаллов щелочных галогенидов (Å^{-1})

Соединение	$1/\rho$ (молек) [8]	$1/\rho$ (крист) [9]	$1/\rho$ (крист) [10]*	$2(\xi_M + \xi_X)$	Соединение	$1/\rho$ (молек) [8]	$1/\rho$ (крист) [9]	$1/\rho$ (крист) [10]*	$2(\xi_M + \xi_X)$
LiF	3,84	4,10	2,99	3,54	KBr	3,12	3,00	3,10	3,00
LiCl	—	3,01	2,82	3,19	KI	2,78	2,86	2,95	2,90
LiBr	3,46	2,88	2,75	3,12	RbF	3,90	3,14	3,23	3,40
LiI	3,24	2,68	2,62	3,02	RbCl	3,30	2,96	3,18	3,08
NaF	—	3,47	3,16	3,42	RbBr	3,20	2,86	3,09	2,98
NaCl	3,50	3,04	3,33	3,18	RbI	2,78	2,84	3,10	2,88
NaBr	3,40	3,00	3,09	3,08	CsF	4,30	3,52	3,22	3,34
NaI	3,16	2,76	3,00	2,98	CsCl	3,32	3,14	3,19	3,02
KF	3,38	3,32	3,19	3,42	CsBr	2,98	3,02	3,03	2,92
KCl	3,40	3,08	3,09	3,10	CsI	2,66	2,94	2,93	2,82

* С учетом отталкивания вторых соседей и вандерваальсовых взаимодействий.

Т а б л и ц а VI.2

Соотношение экспериментальных и вычисленных показателей отталкивания для некоторых галогенидов

Соединение	Структурный тип	$1/\rho_{\text{эксп}}$, Å^{-1}	$2(\xi_M + \xi_X)$	$\frac{\rho_{\text{выч}}}{\rho_{\text{эксп}}}$	Соединение	Структурный тип	$1/\rho_{\text{эксп}}$, Å^{-1}	$2(\xi_M + \xi_X)$	$\frac{\rho_{\text{выч}}}{\rho_{\text{эксп}}}$
CaF ₂	Флюорит	3,35	3,63	1,08	CuBr	ZnS	4,59	3,41	0,74
BaF ₂	»	3,03	3,60	1,17	CuI	ZnS	5,50	3,26	0,59
TlCl	CsCl	3,65	3,34	0,93	AgCl	NaCl	4,93	3,50	0,70
TlBr	CsCl	3,49	3,25	0,93	AgBr	NaCl	5,06	3,40	0,68
TlI	CsCl	3,49	3,10	0,90	AgI	ZnS	4,66	3,25	0,70
CuCl	ZnS	4,68	3,49	0,75					

щих АО. Мы нашли, что для щелочных галогенидов имеется простая зависимость между $1/\rho$ и суммой орбитальных экспонент АО щелочного металла (M) и галогена (X)

$$1/\rho = 2(\xi_M + \xi_X). \tag{VI.21}$$

Простую и достаточно точную оценку величины орбитальной экспоненты можно получить с помощью извлечения квадратного корня из первого потенциала ионизации, выраженного в ридбергах ($1Ry = 13,6 \text{ эв} = 313 \text{ ккал}$) [7]:

$$\xi = \frac{Z_*}{n_*} = \sqrt{I}. \tag{VI.22}$$

Отсюда, если I выражены, как обычно, в эв, то получим

$$1/\rho = 0,54(\sqrt{I_M} + \sqrt{I_X}). \tag{VI.23}$$

Т а б л и ц а VI.3

Соотношение экспериментальных и вычисленных показателей отталкивания для некоторых окислов

Соединение	Структурный тип	$1/\rho_{\text{эксп}}$, Å^{-1}	$2(\xi_M + \xi_O)$	$\frac{\rho_{\text{выч}}}{\rho_{\text{эксп}}}$	Соединение	Структурный тип	$1/\rho_{\text{эксп}}$, Å^{-1}	$2(\xi_M + \xi_O)$	$\frac{\rho_{\text{выч}}}{\rho_{\text{эксп}}}$
MgO	NaCl	2,80	3,50	0,80	NiO	NaCl	2,85	3,50	0,81
CaO	NaCl	2,64	3,36	0,79	SiO ₂	Кварц	1,57	3,54	0,44
CdO	NaCl	2,41	3,62	0,67	Al ₂ O ₃	Корунд	1,94	3,26	0,60
MnO	NaCl	2,74	3,48	0,79	Cr ₂ O ₃	»	2,12	3,40	0,62
FeO	NaCl	2,59	3,52	0,74	Fe ₂ O ₃	»	2,14	3,52	0,61
CoO	NaCl	3,04	3,53	0,86					

Т а б л и ц а VI.4

Соотношение экспериментальных и вычисленных показателей отталкивания для некоторых халькогенидов

Соединение	Структурный тип	$1/\rho_{\text{эксп}}$, Å^{-1}	$2(\xi_M + \xi_X)$	$\frac{\rho_{\text{выч}}}{\rho_{\text{эксп}}}$	Соединение	Структурный тип	$1/\rho_{\text{эксп}}$, Å^{-1}	$2(\xi_M + \xi_X)$	$\frac{\rho_{\text{выч}}}{\rho_{\text{эксп}}}$
CaS	NaCl	1,77	3,12	0,57	ZnS	ZnS	2,39	3,42	0,70
SrS	NaCl	1,90	3,06	0,62	ZnSe	ZnS	1,88	3,36	0,56
BaS	NaCl	1,86	3,00	0,62	ZnTe	ZnS	1,85	3,28	0,56
PbS	NaCl	1,61	3,20	0,50	HgS	ZnS	1,62	3,52	0,46
PbSe	NaCl	1,71	3,14	0,54	HgSe	ZnS	1,31	3,46	0,38
PbTe	NaCl	1,83	3,06	0,60	HgTe	ZnS	1,43	3,38	0,42

В табл. VI.1 сравниваются экспериментальные (для молекул [8] и кристаллов [9, 10]) и вычисленные по (VI.23) значения $1/\rho$ щелочных галогенидов. Среднее отклонение $1/\rho$ от $2(\xi_M + \xi_X)$ для молекул составляет $\pm 8\%$, а для кристаллов — только $\pm 5\%$.

Мы рассчитали также эмпирические значения $1/\rho$ для многих других соединений по формуле (I.34)

$$\frac{1}{\rho} = \frac{2}{R} + \frac{9V}{A\beta} = \frac{1}{R} \left[2 + 9 \frac{(V/\beta)}{(A/R)} \right],$$

используя экспериментальные данные по сжимаемостям β кристаллов (табл. VIII.11). Результаты этих расчетов приведены в табл. VI.2—4. Их рассмотрение приводит к выводу, что только для галогенидов рассчитанные значения ρ близки к экспериментальным. Для окислов и особенно халькогенидов они систематически ниже последних ($\rho_{\text{выч}}/\rho_{\text{эксп}} < 1$). Это означает, что отклонение закономерно возрастает с ростом ковалентности химической связи. Приближенно эта зависимость от ε может быть представлена в виде

$$1/\rho \simeq (1 + \varepsilon)(\xi_M + \xi_X). \quad (\text{VI.24})$$

Таким образом, энергию отталкивания атомов в кристалле довольно легко оценить, если нет возможности определить ее эмпирическим путем.

Не представляет также затруднений оценка энергии переноса заряда ΔE . Способ расчета этого чисто атомного эффекта хорошо известен из теории — орбитальных ЭО (см. главу IV). Уравнение (IV.52) дает

$$\Delta E = -\frac{\varepsilon}{2} [I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V - \varepsilon (I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V)].$$

Эта энергия не содержит явной зависимости от межатомного расстояния R и поэтому не появляется в эвристических выражениях энергии атомизации (раздел 3).

5. ПРОБЛЕМА КОВАЛЕНТНОГО ВКЛАДА В ЭНЕРГИЮ АТОМИЗАЦИИ

Наибольшие трудности полуэмпирической теории энергии атомизации связаны с оценкой ковалентного вклада в энергию атомизации. Это именно тот энергетический эффект, который не имеет классического аналога. Поэтому его вычисление должно быть основано, по крайней мере, на качественном квантовомеханическом анализе химической связи в кристаллах.

Весьма сложная многоэлектронная задача ковалентной связи атомов в кристаллах может быть значительно упрощена и фактически сведена во многих случаях к молекулярной задаче, или задаче о двухэлектронной связи, локализованной между двумя соседними атомами. Следующие соображения поясняют возможность такого перехода.

М. Дьюар [11] ввел деление свойств кристалла (или молекулы) на одноэлектронные и коллективные. Первые связаны с поведением каждого электрона на отдельных энергетических уровнях — зонная структура, спектральные и оптические свойства. Одноэлектронные свойства могут быть правильно описаны только с помощью МО (блоховских волновых функций), полностью делокализованных по всему кристаллу.

Коллективные свойства связаны с поведением всех электронов одновременно. Это полная энергия (энергия связи молекулы или энергия атомизации кристалла), распределение электронной плотности, дипольный момент, равновесные межъядерные (межатомные) расстояния и т. д. Коллективные свойства могут быть описаны как с помощью блоховских функций, так и с помощью любой другой системы функций, полученных из них с помощью некоторого преобразования. Полученные таким путем МО могут, в принципе, отвечать любой степени локализации электронов, что позволяет получить наглядную картину распределения электронной плотности.

Например, для кристалла со структурой ZnS может быть выбран такой набор орбиталей, чтобы они были полностью эквивалентны друг другу, локализованы вдоль связей Zn — S и представляли собой двухэлектронные направленные σ -связи. Это позволяет использовать в дальнейшем для описания ковалентной доли энергии атомизации E_k обычные представления о «люйсовских» электронных парах. Отсюда следует, что оценка энергии ординарной ковалентной связи между двумя атомами-соседями в кристалле (или соответствующей двухатомной молекуле) становится необходимым исходным пунктом всей теории. Рассмотрим далее возможные пути таких оценок.

Впервые еще в 1932 г. Л. Полинг [12] ввел чисто эмпирический постулат о среднем арифметическом, по которому ковалентная энергия связи A — B (энергия диссоциации $D(A - B)$) равна полусумме энергий ковалентных связей A — A и B — B:

$$D(A - B) = \frac{1}{2} [D(A - A) + D(B - B)]. \quad (\text{VI.25})$$

Позже он заменил его постулатом о среднем геометрическом [13]:

$$D(A-B) = \sqrt{D(A-A) \cdot D(B-B)}. \quad (\text{VI.26})$$

Значения $D(A-B)$, рассчитанные по (VI.25) и (VI.26), обычно значительно отличаются друг от друга.

В 1949 г. Р. Пирсон [14] дал квантовохимическое доказательство приближенной справедливости постулата о среднем геометрическом, показав методом МО ЛКАО (с пренебрежением перекрыванием), что резонансный интеграл β_{A-B} связи $A-B$ равен примерно среднему геометрическому резонансных интегралов соответствующих гомоатомных связей:

$$\beta_{AB} \simeq \sqrt{\beta_{AA}\beta_{BB}}. \quad (\text{VI.27})$$

Поскольку в этом методе $D(A-A) \simeq -2\beta_{AA}$ и $D(B-B) \simeq -2\beta_{BB}$, то (VI.27) совпадает с (VI.26). Если же в этом методе учесть перекрывание, то более естественным становится использование постулата о среднем арифметическом (VI.25). Вообще подробный анализ метода МО ЛКАО, сделанный одновременно Р. Малликоном [15], приводит к определенному оправданию постулата о среднем арифметическом, в соответствии с приближенным равенством:

$$\beta_{AB} \simeq \frac{1}{2}(\beta_{AA} + \beta_{BB}). \quad (\text{VI.28})$$

Несколько позже было найдено новое подтверждение постулата о среднем арифметическом. Дж. Арнольд предложил [16] простую модель валентного электрона в атоме или молекуле на основе представления о его движении в одномерном потенциальном ящике линейного размера l (радиус атома или длина связи в Å). В этой модели потенциалы ионизации атомов A и B будут (в ккал/г-ат):

$$I_A = 219 \frac{1}{l_A^2}; \quad I_B = 219 \frac{1}{l_B^2}, \quad (\text{VI.29})$$

а энергия двух связывающих электронов в молекуле AB :

$$E_{AB} = 219 \frac{2}{l_{AB}^2}. \quad (\text{VI.30})$$

Тогда энергия диссоциации связи $A-B$ равна

$$D(A-B) = 219 \left(\frac{1}{l_A^2} + \frac{1}{l_B^2} - \frac{2}{l_{AB}^2} \right). \quad (\text{VI.31})$$

Было найдено, что уравнение (VI.31) приводит к хорошему согласию с экспериментальными значениями E_R для многих молекул при следующем выборе размеров: $l_i = 1,185 r_i$ (r_i — ковалентный радиус атома), $l_{AB} = \frac{1}{2}(l_A + l_B + r_{AB})$ (r_{AB} — экспериментальное межъядерное расстояние в молекуле AB). Вскоре Г. Дункен и Г. Мюллер обнаружили [17], что равенство

$$l_{AB}^2 = \frac{2}{(1/l_A^2 + 1/l_B^2)} \quad (\text{VI.32})$$

справедливо с точностью около 1% для многих связей (за исключением двухатомных гидридов). Из (VI.31) и (VI.32) следует

$$D(A-B) = 219 \left(\frac{1}{l_A^2} + \frac{1}{l_B^2} - \frac{1}{l_{AA}^2} - \frac{1}{l_{BB}^2} \right) = \frac{219}{2} \left[\left(\frac{1}{l_B^2} + \frac{1}{l_A^2} - \frac{2}{l_{AA}^2} \right) + \left(\frac{1}{l_B^2} + \frac{1}{l_B^2} - \frac{2}{l_{BB}^2} \right) \right] = \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)],$$

т. е. доказательство постулата Л. Полинга о среднем арифметическом. Непосредственные вычисления подтверждают этот вывод [17].

Итак, для вычисления E_k полярных связей прежде всего необходимо знать энергии ординарных ковалентных связей. Эмпирические данные об этих энергиях для элементов до V периода включительно были недавно собраны в работе [18].

Рис. 71 представляет эти энергии в виде функции номера группы периодической системы, причем в каждом периоде четко выделяются два участка: I — IV и IV — VII группы. Если не учитывается отталкивание неподеленных пар электронов (например, у O — две, а у F — три таких пары), то энергия гомополярной связи является плавной функцией номера группы, учет отталкивания неподеленных пар резко снижает энергию связи для последних трех-четырёх групп. Авторы [18] представили ковалентную энергию E_k гетерополярной связи в следующей форме (на основе постулата о среднем геометрическом):

$$-E_k = D(A-B) = C_A C_B - R_A R_B, \quad (\text{VI.34})$$

где C — факторы перекрывания, R — факторы отталкивания (неподеленных пар). В табл. VI.5 приведены значения параметров C и R для некоторых элементов.

Т а б л и ц а VI.5

Параметры энергии ковалентных связей для некоторых элементов

Элемент	C	R	Элемент	C	R	Элемент	C	R
H	10,2	0	Al	(6,6)	0	Se	(7,6)	(4,1)
Li	5,1	0	Si	7,3	0	Br	(8,0)	(4,1)
Be	(7,2)	0	P	(7,8)	(3,5)	Rb	3,3	0
B	8,3	0	S	(8,1)	(3,5)	Sr	(4,5)	0
C	9,1	0	Cl	(8,4)	(3,4)	In	(5,1)	0
N	(9,5)	(7,2)	K	3,55	0	Sn	6,0	0
O	(9,8)	(7,8)	Ca	(5,0)	0	Sb	(5,4)	(4,1)
F	(10,0)	(8,0)	Ga	(6,0)	0	Te	(5,5)	(4,1)
Na	4,3	0	Ge	6,7	0	I	(7,3)	(4,1)
Mg	(5,6)	0	As	(7,2)	(4,1)	Cs	(3,3)	0

Из рис. 71 очевидна периодическая зависимость энергий гомоатомных связей. Еще более определенно она проявляется на рис. 72 из работы [19]. Поскольку ковалентные радиусы атомов также обладают периодической зависимостью от номера группы, то связь между E_{AA} и межатомным расстоянием R оказывается линейной (рис. 73 [18]).

Предыдущее рассмотрение относилось к состоянию кристалла (молекулы) в условиях равновесия. Но для вычисления многих свойств молекул и кристаллов необходимо также знать зависимость E_k от изменения длины связи (потенциальную функцию ковалентной связи). Эта зависимость часто

аппроксимируется функцией Морзе типа:

$$E_k(R) = D \{ \exp[-2\sigma(R - R_k)] - 2\exp[-\sigma(R - R_k)] \}. \quad (\text{VI.35})$$

Здесь D — энергия диссоциации связи с длиной R_k , равной сумме ковалентных радиусов $R_k = r_k(A) + r_k(B)$, которая рассчитывается по одному из постулатов Полинга, $\sigma = \sqrt{k/2D}$, где k вычисляется по правилу Бэджера [20].

Другой способ представить зависимость E_k от R был предложен Е. Липпинкотом [21]:

$$E_k(R) = D \{ 1 - \exp[n(R - R_k)^2/2R] \}. \quad (\text{VI.36})$$

Здесь $n = n_0 \sqrt{(I/I_0)_A} \sqrt{(I/I_0)_B}$, где $(I/I_0)_A$ и $(I/I_0)_B$ — отношения потен-

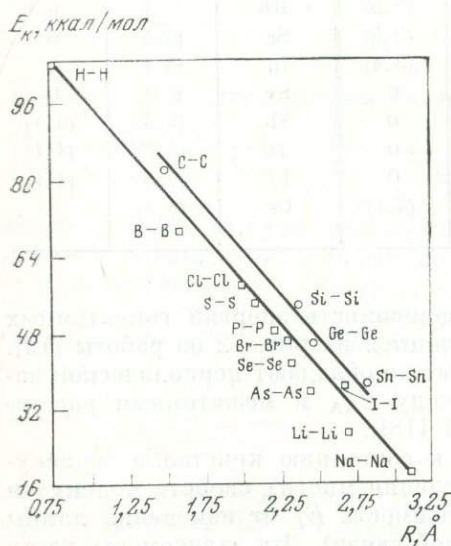
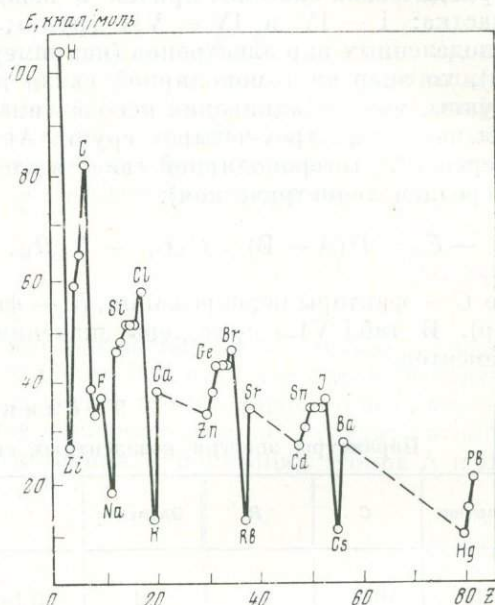
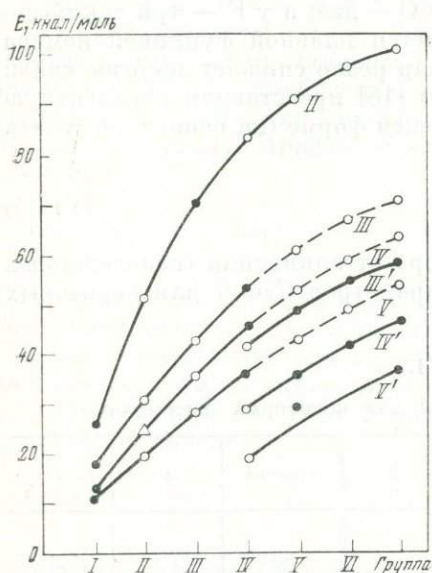


Рис. 71. Гомополярная энергия связи как функция номера группы

Светлые значки — результат экстраполяции и интерполяции; штрих при номере периода означает учет неподеленных пар

Рис. 72. Периодичность энергий ординарных ковалентных связей

Рис. 73. Гомополярная энергия как функция длины связи

циалов ионизации атомов А и В, участвующих в связи А—В, к потенциалам ионизации атомов первой группы того же ряда периодической системы, $n_0 = 6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$.

Хотя постулаты Полинга получили наибольшее распространение, иногда используют «магическую» формулу Малликена для оценки ковалентной энергии E_k (и ее зависимости от межатомного расстояния), полученную на основе приближенного анализа двухэлектронной связи методом МО [22]:

$$E_k = \frac{aS \sqrt{I_A I_B}}{1+S}, \quad (\text{VI.37})$$

где S — интеграл перекрывания, a — эмпирический множитель, равный 0,65 для связей между s -орбиталями, 1 — для других σ -связей и 1,5 — для π -связей. Существенно отметить, что связывающая энергия E_k в (VI.37) зависит от первой степени S , тогда как отталкивание — от S^2 (VI.19). Это согласуется с общепринятым предположением о вдвое большей экспоненте в первом члене эмпирической функции Морзе (VI.35), ответственном за отталкивание.

В предельном переходе к чисто ионной связи ковалентный вклад в E исчезает, так что при $\epsilon \rightarrow 1$, $E \rightarrow U$. Это означает, что E_k входит в E с некоторой весовой функцией, изменяющейся от 1 (для чисто ковалентной связи) до 0 (для чисто ионной связи). Простейшая весовая функция следует из метода ВС (см. (VI.4):

$$E_k(R, \epsilon) = (1 - \epsilon) E_k(R). \quad (\text{VI.38})$$

Однако более правильным представляется следовать за определением порядка ковалентной связи в методе МО, рассмотренном Ч. Коулсоном [23]. Из распределения одноэлектронной плотности связи А—В

$$\Psi_{AB}^2 = c_A^2 \varphi_A^2 + 2c_A c_B \varphi_A \varphi_B + c_B^2 \varphi_B^2$$

имеем по условию нормировки, пренебрегая перекрыванием

$$c_A^2 + c_B^2 = 1. \quad (\text{VI.39})$$

Коэффициент c_A^2 пропорционален заряду на атоме А, c_B^2 — заряду на атоме В. Поэтому ионность связи равна разности этих коэффициентов

$$\epsilon = C_A^2 - C_B^2. \quad (\text{VI.40})$$

Порядок ковалентной связи p_{AB} определяется как коэффициент при плотности перекрывания $\varphi_A \varphi_B$, т. е.

$$p_{AB} = 2c_A c_B. \quad (\text{VI.41})$$

Из (VI.39) и (VI.40) находим далее

$$p_{AB} = (1 - \epsilon^2)^{1/2}. \quad (\text{VI.42})$$

Окончательно с этой весовой функцией имеем для ковалентной энергии

$$E_k(R, \epsilon) = (1 - \epsilon^2)^{1/2} E_k(R). \quad (\text{VI.43})$$

Разлагая (VI.42) в ряд

$$(1 - \epsilon^2)^{1/2} = 1 - \frac{1}{2} \epsilon^2 - \frac{1}{8} \epsilon^4 - \dots$$

и пренебрегая членами со степенями выше второй (так как $\varepsilon < 1$), получим более простую функцию порядка связи

$$p_{AB} = 1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2. \quad (\text{VI.44})$$

Это уравнение дает очень близкие к (VI.42) результаты, практически совпадающие при $\varepsilon < 0,7$. Иногда [18] используют также функцию порядка связи

$$p_{AB} = 1 - \varepsilon^2, \quad (\text{VI.45})$$

которая дает близкие к (VI.42) доли ковалентной энергии только при $\varepsilon < 0,5$.

6. ОПТИМИЗАЦИЯ ДВУХ ПАРАМЕТРОВ В ПОЛНОМ УРАВНЕНИИ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ

После анализа, проведенного выше, мы можем записать полное полуэмпирическое уравнение энергии атомизации кристалла (или молекулы) как функции степени ионности связи и межатомного расстояния:

$$\begin{aligned} E(R, \varepsilon) = & -\frac{A\varepsilon^2}{R} + B\varepsilon^2 \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + (1 - \varepsilon^2)^{1/2} D \{ \exp[-2\sigma(R - R_k)] - \\ & - 2 \exp[-\sigma(R - R_k)] \} - \frac{\varepsilon}{2} [I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V - \\ & - \varepsilon(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V)]. \end{aligned} \quad (\text{VI.46})$$

Прежде чем найти значение E_0 для состояния статического равновесия, необходимо отыскать равновесные значения межатомного расстояния R_0 и степени ионности связи ε_0 . Последние находят путем минимизации уравнения (VI.46) относительно параметров R и ε , т. е. приравниванием соответствующих частных производных нулю:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_\varepsilon = & \frac{A\varepsilon^2}{R^2} - \frac{B\varepsilon^2}{\rho} \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) + (1 - \varepsilon^2)^{1/2} D [-2\sigma \exp(-2\sigma\Delta R) + \\ & + 2\sigma \exp(-\sigma\Delta R)] = 0; \end{aligned} \quad (\text{VI.47})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon}\right)_R = & -\frac{2A\varepsilon_0}{R} + 2B\varepsilon_0 \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \varepsilon_0(1 - \varepsilon_0^2)^{-1/2} D [\exp(-2\sigma\Delta R) - \\ & - 2 \exp(-\sigma\Delta R)] - \frac{1}{2} (I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V) + \\ & + \varepsilon_0(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V) = 0. \end{aligned} \quad (\text{VI.48})$$

В последних уравнениях было введено сокращение $\Delta R = R - R_k$. Совместное решение этих уравнений дает равновесные значения R_0 и ε_0 . После подстановки их в исходное уравнение (VI.46) вычисляют значение энергии атомизации $E_0(R_0, \varepsilon_0)$ для состояния статического равновесия.

Описанная выше процедура оптимизации параметров оказывается довольно трудоемкой и использовалась пока лишь в простейших задачах. Полное решение системы уравнений (VI.47—VI.48) было сделано в 1966 г. О. Хофером и Р. Феррейрой [24] для молекул щелочных галогенидов. Некоторые их результаты приведены в табл. VI.6 в сравнении с экспериментальными данными.

Из таблицы видно, что согласие расчета с опытом превосходное: среднее отклонение значений $E_{\text{выч}}$ от $E_{\text{эксп}}$ составляет лишь $\pm 1,5\%$, для межатомных расстояний ошибки несколько больше: $\pm 3,5\%$. Даже колебательные частоты ω , которые зависят от второй производной энергии по расстоянию, неплохо предсказываются теорией.

Т а б л и ц а VI.6

Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных о некоторых свойствах молекул щелочных галогенидов

Молекула	ϵ_0	$R_k, \text{ \AA}$	$R_0(\text{выч}), \text{ \AA}$	$R_0(\text{эксп}), \text{ \AA}$	$\omega(\text{выч}), \text{ см}^{-1}$	$\omega(\text{эксп}), \text{ см}^{-1}$	$E(\text{выч}), \text{ ккал/моль}$	$E(\text{эксп}), \text{ ккал/моль}$
LiF	0,943	2,045	1,658	1,564	962	964	135,5	137,5
LiCl	0,887	2,330	2,074	2,021	683	641	111,4	111,9
LiBr	0,939	2,477	2,112	2,170	609	563	100,1	100,2
LiI	0,848	2,669	2,436	2,392	549	498	80,4	84,6
NaF	0,848	2,248	2,059	2,926	594	536	118,5	114,0
NaCl	0,852	2,533	2,402	2,361	429	366	100,6	97,5
NaBr	0,881	2,680	2,458	2,502	348	302	90,2	86,7
NaI	0,843	2,876	2,673	2,711	310	258	75,3	72,7
KF	0,860	2,670	2,384	2,171	429	429	116,4	117,6
KCl	0,873	2,955	2,776	2,667	301	281	99,9	101,3
KBr	0,891	3,102	2,839	2,821	231	213	89,8	90,9
KI	0,862	3,294	3,070	3,048	203	186	76,0	76,8

Представляет интерес и качественный анализ уравнений (VI.47) и (VI.48). Решая (VI.48) относительно ϵ , получим:

$$\epsilon = \frac{\chi_A - \chi_B}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V - (1 - \epsilon^2)^{-1/2} D \{ \exp(-2\sigma\Delta R) - 2 \exp(-\sigma\Delta R) \} - \frac{2A}{R} + 2B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right)}. \quad (\text{VI.49})$$

При увеличении межатомного расстояния $R \rightarrow \infty$ уравнение (VI.49) переходит в следующее

$$\epsilon_\infty = \frac{\chi_A - \chi_B}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V},$$

которое совпадает с (IV.19), полученным из простого принципа выравнивания ЭО. Из сравнения (VI.49) и (IV.19) следует: 1) принцип выравнивания ЭО не учитывает существенных энергетических эффектов полярной связи и 2) дает заметно заниженные значения ϵ . Последнее является следствием того, что $-\frac{2A}{R} + 2B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) < D [\exp(-2\sigma\Delta R) - 2 \exp(-\sigma\Delta R)]$. Можно, таким образом, сделать вывод, что при увеличении расстояния степень ионности связи должна уменьшаться. Заметим также, что приближение (VI.49) не полностью описывает этот процесс, так как молекула всегда диссоциирует на атомы, а не на ионы с зарядами $z\epsilon_\infty$, т. е. при $R \rightarrow \infty \epsilon_\infty \rightarrow 0$. Принцип выравнивания ЭО, следовательно, дает значения ϵ для некоторой промежуточной фазы процесса разрыва связи.

Обратимся к анализу уравнения (VI.47). Сначала привлечем один из результатов эвристического описания энергии атомизации (раздел 3). Из (VI.11') сразу получим неравенство

$$\frac{A}{R_0^2} - \frac{1}{\rho} B \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) > 0,$$

так как $C < 0$. Поэтому, конечно, и

$$\frac{A\epsilon^2}{R_0^2} - \frac{\epsilon^2}{\rho} B \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) > 0.$$

Отсюда, принимая также во внимание, что $-2\sigma(1 - \varepsilon^2)^{1/2}D < 0$, получаем условие

$$\exp(-2\sigma\Delta R) - \exp(-\sigma\Delta R) > 0, \quad (\text{VI.50})$$

которое требует, чтобы выполнялось неравенство

$$\Delta R < 0 \quad \text{или} \quad R_0 < R_K = r_K^*(A) + r_K(B). \quad (\text{VI.51})$$

Действительно, из опыта хорошо известно, что равновесное межатомное расстояние R_0 в молекуле (или кристалле) меньше суммы ковалентных радиусов. Этот факт выражается уравнением Шомекера — Стевенсона [25]

$$R_{AB} = r_K(A) + r_K(B) - \beta|\chi_A - \chi_B|, \quad (\text{VI.52})$$

где эмпирический параметр $\beta = 0,09$ для ординарных связей, $0,06$ — для двойных, $0,04$ — для тройных [26]. Значительное сокращение длин связи (как экспериментальных, так и рассчитанных) по сравнению с суммой ковалентных радиусов для молекул щелочных галогенидов хорошо демонстрируется данными табл. VI. 6. Этот факт подчеркнут также в книге С. А. Щукарева [27, таблица 85]. В соответствии с уравнением Шомекера — Стевенсона (VI.52) щелочные галогениды представляют случай наиболее сильного укорочения длин связи, на $10-25\%$, из-за больших значений $\chi_A - \chi_B$.

Итак, анализ полного уравнения (VI. 46) с двумя варьируемыми параметрами (R и ε) может дать в принципе очень полезную и достаточно точную информацию об изучаемой связи. Однако решение оказывается довольно громоздким, и поэтому обычно прибегают к ряду упрощений, в частности, переходят к однопараметрической задаче.

7. ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ

И в полуэмпирических, и в чисто теоретических расчетах обычно выбирается фиксированное значение одного из параметров, а именно равновесная величина межатомного расстояния R_0 , как правило, известная из опыта. Тогда энергия атомизации становится функцией только степени ионности связи:

$$E(\varepsilon) = -\frac{A\varepsilon^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) - (1 - \varepsilon^2)^{1/2}D_0 - \varepsilon(\chi_A - \chi_B) + \\ + \frac{\varepsilon^2}{2}(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V). \quad (\text{VI.53})$$

При $\varepsilon = 1$ (VI.53) переходит в $E = -\frac{A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) + I_A - F_B = U + I - F$, т. е. в (I.91), а при $\varepsilon = 0$ — в уравнение для энергии диссоциации ковалентной связи $E = -D_0$. Варьирование параметра ε приводит к условию равновесия:

$$\frac{dE}{d\varepsilon} = -\frac{2A\varepsilon}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) + \varepsilon(1 - \varepsilon^2)^{-1/2}D_0 - (\chi_A - \chi_B) + \\ + \varepsilon(I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V) = 0.$$

Отсюда находим равновесное значение степени ионности:

$$\varepsilon_0 = \frac{\chi_A - \chi_B}{(1 - \varepsilon^2)^{-1/2}D_0 + (I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V) - \frac{2A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)}. \quad (\text{VI.54})$$

Подставляя его в исходное уравнение (VI.53), получаем значение энергии атомизации $E(R_0, \epsilon_0)$ для состояния статического равновесия. Подобным путем проведена большая часть из немногих пока полуэмпирических расчетов энергии атомизации молекул и кристаллов.

Первые работы в этом направлении, выполненные в 1963—1964 гг., принадлежат Р. Феррейре [28] и Р. Ицковскому [29]. В них еще не использовалась аналитическая форма теории орбитальных ЭО, изложенная в главе IV, и поэтому не применялась последовательно та схема оптимизации ϵ , которая описана выше. В работе [28] значения ϵ были взяты из простого принципа выравнивания ЭО (IV.19), а в работе [29] — путем графического отыскания минимума E как функции ϵ . Тем не менее, уже в этих расчетах были получены довольно точные результаты для молекул щелочных галогенидов, галогеноводородов и смешанных галогенидов. На рис. 74 приведены данные [29]

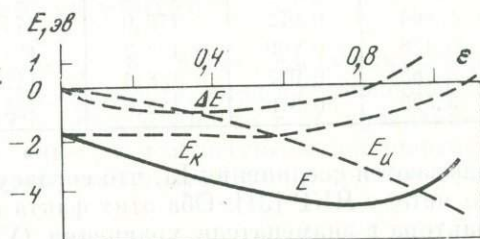


Рис. 74. Различные составляющие энергии атомизации молекулы NaCl в зависимости от степени ионности связи

об изменениях роли различных вкладов в $E(\epsilon)$ при изменении ионного характера связи молекулы NaCl. Можно видеть, что минимуму полной энергии соответствует значение $\epsilon \approx 0,8$. Ковалентный вклад в энергию E_k медленно уменьшается с ростом ϵ , но еще частично сохраняется и при $\epsilon = 1$ (это связано с применением в [29] магической формулы Малликена (VI.37) для оценки E_k). Энергия переноса заряда ΔE дает небольшой связывающий вклад в E в состоянии равновесия. Она довольно сильно зависит от ϵ и может заметно стабилизировать молекулу при меньших, чем равновесное, значениях ϵ , но дестабилизировать ее при значениях ϵ , близких к 1.

Чуть позже Р. Феррейра [30] нашел степени ионности связи и энергии атомизации кристаллов (и молекул) некоторых щелочных галогенидов по однопараметрической схеме (VI.53, VI.54). Небольшое отличие заключалось в использовании функции Борна — Ланде для эффективной ионной энергии. Результаты приводятся в табл. VI.7.

Существенно отметить, что ошибка этого расчета меньше, чем ошибка уравнения Борна — Майера (I.10) для соответствующих энергий решеток [9]: средняя ошибка составляет 2,5% по сравнению с 4% ионной теории. Ошибка оценки энергии атомизации с помощью ионной теории по уравнению $E = U - I + F$ также всегда существенно выше (предпоследний и последний столбцы таблицы). В обоих случаях ΔE имеют отрицательный знак, т. е. теоретические значения оказываются заниженными. Это означает, что учет таких эффектов, как вандерваальсовы силы, должен приблизить теоретические значения к экспериментальным еще на 1 — 3 ккал/моль [9]. Правда, если включить в рассмотрение также отталкивание вторых соседей и нулевую колебательную энергию, то рассчитанные значения снова уменьшатся приблизительно на 1%. Отсюда следует, что улучшение расчета должно быть связано в основном с усовершенствованием форм трех главных эффектов в E , особенно ковалентного члена E_k .

Другие выводы, которые можно сделать из анализа результатов табл. VI.7, следующие: 1) кристаллы являются более ионными, чем соответствующие молекулы (ср. с табл. VI.6); 2) наиболее ионными среди щелочных галогени-

Т а б л и ц а VI.7

Степени ионности и энергии атомизации (*ккал/моль*) кристаллов щелочных галогенидов [30]

Кристалл	$R(\text{Å})$	ϵ	$E_{\text{выч}}$	$E_{\text{эксп}}$	ΔE	$E = U - I + F$	ΔE
LiF	2,009	0,986	199,2	201,5	-2,3	197,6	-3,9
LiCl	2,566	0,968	158,3	163,9	-5,6	154,3	-9,6
LiBr	2,747	0,972	140,7	148,2	-7,5	139,1	-9,1
LiI	3,002	0,971	120,9	128,3	-7,4	119,4	-8,9
NaCl	2,814	0,966	150,4	151,9	-1,5	147,2	-4,7
NaBr	2,980	0,971	134,7	138,5	-3,8	133,5	-5,0
NaI	3,231	0,972	116,2	120,5	-4,3	115,3	-5,2
KF	2,664	0,972	173,0	174,5	-1,5	171,9	-2,6
KCl	3,138	0,969	153,2	154,5	-1,3	149,4	-5,1
KBr	3,285	0,977	138,6	141,9	-3,3	138,8	-3,1
KI	3,525	0,979	122,0	125,4	-3,4	121,7	-3,8

дов оказываются соединения Li, что согласуется с экспериментальными данными по методу ЯКР [31]. Оба этих факта объясняются ролью маделунговского фактора в знаменателе уравнения (VI.54), который больше для кристаллов, чем для молекул, и увеличивается с уменьшением межатомного расстояния R (последние минимальны для соединений маленького лития).

К сожалению, значительная неопределенность остается в величинах IV и FV . Учет частичной гибридизации валентных орбиталей, в частности примесь s -характера к валентным p -орбиталам атомов галогенов, может существенно изменить для них значения IV и FV , которые становятся функциями доли s -характера α : $IV(\alpha)$ и $FV(\alpha)$. Параметр α может быть включен в рассмотрение в качестве второго варьируемого параметра. Это было сделано Р. Феррейрой [30] на примере кристаллов LiF и LiCl и некоторых молекул. Он получил при малых примесях s -характера (равновесные значения отвечают 6 и 15% s -характера соответственно) $E(\text{LiF}) = 200,0$ и $E(\text{LiCl}) = 160,4$ ккал/моль, что существенно ближе к экспериментальным значениям (см. табл. VI.7), чем первоначальное приближение. Таким образом, выбор подходящего состояния гибридизации атомов остается одной из слабых сторон полуэмпирического подхода.

Другой трудностью является отсутствие полного набора данных об энергиях ординарных ковалентных связей (см. раздел 5) и неясность в вопросе о пригодности этих данных, основанных на экспериментальном изучении двухатомных молекул, для кристаллических веществ.

Наконец, пожалуй, наиболее сложную проблему составляет учет взаимодействия связей и его влияние на энергию переноса заряда ΔE . Эта проблема возникает при попытке распространить уравнение (VI.53) на соединения с многовалентными атомами. Из последних разделов главы IV ясно, что влияние изменения заселенности других валентных орбиталей на ЭО данной орбитали весьма велико. Рис. 53 показывает, что потенциал ионизации и сродство к электрону sp^3 -орбитали атома углерода значительно увеличиваются при снятии части электронов с других орбиталей. Так, например, при удалении с каждой из эквивалентных sp^3 -орбиталей только 0,3 электрона (степень ионности 0,3) IV любой из них становится около 30 эв, т. е. превышает второй потенциал ионизации углерода (24 эв). Это показывает, что рассмотрение взаимодействия валентных орбиталей в некоторой искусственно изолированной двухэлектронной связи, как правило, должно вести к за-

вышенным значениям степеней ионности. Однако сколько-нибудь разработанного метода учета этих взаимодействий пока не существует. Попытки распространить описанную в этом разделе схему расчета на другие, нещелочногалогидные, кристаллы оказались неудачными. В большинстве случаев рассчитанные степени ионности ε и, следовательно, значения E слишком велики из-за преувеличенной роли ионной энергии в уравнении (VI.54). Применение этой схемы оказалось ограниченным относительно небольшой группой молекул галогенидов и гидридов щелочноземельных металлов [18]. Поэтому существует настоятельная потребность в разработке более общих способов расчета энергии атомизации. Один из возможных путей такого расчета излагается ниже.

8. ОБОБЩЕНИЕ И УПРОЩЕНИЕ СПОСОБА РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ АТОМИЗАЦИИ

Чтобы полуэмпирический метод вычисления E стал достаточно общим, необходимо устранить указанные выше трудности, имея в виду возможные значительные ошибки в определении степени ионности ε по уравнениям типа (IV.49) и (IV.54) из-за преувеличения роли маделунговской энергии и неучета взаимодействия связей. Поэтому используем для ε простое уравнение метода МО ЛКАО (IV.32):

$$\varepsilon = \frac{I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V}{I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V}.$$

Особенно существенно, что это уравнение соответствует условию равенства нулю энергии переноса заряда

$$\Delta E = \frac{\varepsilon}{2} [I_A^V + F_A^V - I_B^V - F_B^V - \varepsilon (I_A^V - F_A^V + I_B^V - F_B^V)] = 0.$$

При этом условии выражение для E упрощается:

$$E = -\frac{A\varepsilon^2}{R} \left(1 - \frac{\rho}{R}\right) - (1 - \varepsilon^2)^{1/2} D_0. \quad (\text{VI.55})$$

Чтобы избежать ограничений при оценке ковалентной энергии, для D_0 кристаллов применим обобщенный постулат Полинга о среднем арифметическом (предложение Гутбьера [32], см. также раздел 3 главы V):

$$D_0 = \sum_{i=1}^m \Delta H_{\text{ат}}(i), \quad (\text{V.2})$$

где m — число атомов в формуле, $\Delta H_{\text{ат}}$ — теплота образования атома из элемента в стандартном состоянии. Эти величины известны практически для всех элементов. Они приведены в табл. VI.8 (из справочника [33]). Окончательно

$$E = E_{\text{и}} + E_{\text{к}} = \varepsilon^2 U + (1 - \varepsilon^2)^{1/2} \Sigma \Delta H_{\text{ат}}. \quad (\text{VI.56})$$

Используя весовую функцию (VI.44) для ковалентной энергии, получим

$$E = \varepsilon^2 U - \left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right) \Sigma \Delta H_{\text{ат}}. \quad (\text{VI.57})$$

Т а б л и ц а VI.8

Теплоты образования атомов из элементов в стандартных состояниях
(ккал/г-ат)

Элемент	$\Delta H_{ат}$	Элемент	$\Delta H_{ат}$	Элемент	$\Delta H_{ат}$	Элемент	$\Delta H_{ат}$	Элемент	$\Delta H_{ат}$
Ac	92	Cs	19	I	26	Pb	47	Sr	40
Ag	68	Cu	81	K	22	Pd	91	Ta	187
Al	77	Dy	62	La	97	Po	35	Tb	87
As	69	Er	66	Li	38	Pr	78	Tc	155
Au	88	Eu	42	Lu	95	Pt	135	Te	46
B	130	F	19	Mg	35	Rb	20	Th	136
Ba	47	Fe	99	Mn	66	Re	186	Ti	112
Be	77	Ga	59	Mo	157	Rh	132	Tl	43
Bi	50	Gd	84	N	112	Ru	145	Tu	57
Br	28	Ge	91	Na	26	S	65	U	126
C	170	H	52	Nb	172	Sb	63	V	122
Ca	42	Hg	15	Nd	176	Sc	81	W	200
Cd	27	Hf	168	Ni	101	Se	49	Y	102
Ce	96	Ho	70	O	59	Si	111	Yb	40
Cl	29	In	58	Os	160	Sm	50	Zn	31
Co	101	Ir	160	P	75	Sn	72	Zr	145
Cr	95								

Т а б л и ц а VI.9

Расчет энергий атомизации кристаллов щелочных галогенидов
(ккал/моль, 298° К)

Кристалл	$R(\text{Å})$	U	$\Sigma \Delta H_{ат}$	ϵ (IV.32)	E_u	E_k	$E_{выч}$	$E_{эксп}$	ΔE
LiF	2,014	253,2	57,0	0,82	170,2	32,7	202,9	204,4	-1,5
LiCl	2,570	196,6	67,0	0,78	119,6	41,8	161,4	164,7	-3,3
LiBr	2,750	184,9	64,7	0,72	95,8	44,9	140,7	148,6	-7,9
LiI	3,000	169,1	63,5	0,69	80,7	46,0	126,7	128,6	-1,9
NaF	2,317	219,3	45,0	0,84	155,7	24,2	179,9	182,4	-2,5
NaCl	2,820	181,8	55,0	0,81	119,2	32,5	151,7	153,4	-1,7
NaBr	2,989	172,5	52,7	0,75	97,1	34,9	132,0	139,1	-7,1
NaI	3,237	159,1	51,5	0,73	84,3	35,2	119,5	120,8	-1,3
KF	2,674	192,4	40,6	0,91	160,8	16,8	177,6	176,4	1,2
KCl	3,147	165,3	50,6	0,90	133,9	22,1	156,0	155,0	1,0
KBr	3,298	158,0	48,3	0,85	114,2	25,5	139,7	142,4	-2,7
KI	3,533	147,9	47,1	0,83	101,9	26,3	128,2	126,0	2,2
RbF	2,815	182,7	38,6	0,92	154,6	15,1	169,7	172,1	-2,4
RbCl	3,291	158,0	48,6	0,92	134,3	19,1	153,4	152,6	0,8
RbBr	3,445	151,2	46,2	0,87	114,4	22,8	137,2	140,5	-3,3
RbI	3,671	142,8	45,1	0,85	103,2	23,8	127,0	124,8	2,2

Т а б л и ц а VI.10

Расчет энергий атомизации галогенидов подгруппы меди и галлия (ккал/моль)

Соединение	Структурный тип	U	$\Sigma \Delta H_{ат}$	ϵ	E_u	E_k	$E_{выч}$	$E_{эксп}$	$E = U - I_M + F_X$
TlF	TlF	(180)	62	0,75	101	41	142	140,1	117
TlCl	CsCl	161	72	0,68	74	53	127	120,8	104
TlBr	CsCl	156	70	0,61	58	55	113	112,0	92
TlI	CsCl	148	68	0,58	50	56	106	101,2	78
CuCl	ZnS	206	110	0,56	65	91	156	142,7	118
CuBr	ZnS	199	108	0,48	46	94	140	132,9	105
CuI	ZnS	191	107	0,45	39	95	134	122,7	90
AgF	NaCl	208	87	0,63	82	67	149	135,5	111
AgCl	NaCl	195	97	0,53	55	82	137	127,5	103
AgBr	NaCl	188	94	0,45	38	84	122	118,5	90
AgI	ZnS	179	93	0,42	32	84	116	108,0	75

Т а б л и ц а VI.11

Расчеты энергии атомизации кристаллов галогенидов некоторых двухвалентных металлов (ккал/моль)

Соединение	Структурный тип	U	$\Sigma \Delta H_{ат}$	ϵ	E_u	E_k	$E_{выч}$	$E_{эксп}$	$E = U - \Sigma I + \Sigma F$
MgF ₂	Рутил	684	73	0,68	316	54	370	341,7	316
CaF ₂	Флюорит	622	80	0,78	378	50	428	373,6	362
SrF ₂	»	592	78	0,82	398	45	443	372,5	362
CdF ₂	»	634	65	0,59	221	52	273	232,4	192
ZnF ₂	Рутил	688	69	0,57	223	57	280	244,8	212
CaCl ₂	CaCl ₂	533	100	0,73	284	68	352	290,7	284
SrCl ₂	Флюорит	496	98	0,78	302	62	364	298,6	276
MgBr ₂	CdI ₂	513	91	0,52	139	78	217	212,9	144
CaBr ₂	CdI ₂	505	98	0,66	220	73	293	257,3	242
MgI ₂	CdI ₂	486	87	0,50	121	75	196	170,0	105
CaI ₂	CdI ₂	455	94	0,64	186	72	258	221,3	180
CdI ₂	CdI ₂	477	79	0,36	62	74	136	126,0	22

В другой форме

$$E = \epsilon^2 \left(U + \frac{\Sigma \Delta H_{ат}}{2} \right) - \Sigma \Delta H_{ат}. \quad (VI.58)$$

Вспомогая термохимический цикл $E = \Delta H_{обр} - \Sigma \Delta H_{ат}$ (I.90), найдем из (VI. 57) выражение для $\Delta H_{обр}$:

$$\Delta H_{обр} = \epsilon^2 \left(U + \frac{\Sigma \Delta H_{ат}}{2} \right). \quad (VI.59)$$

Последнее уравнение дает объяснение хорошо известному факту зависимости теплоты образования соединения от характера химической связи.

В табл. VI.9] приводятся результаты расчета по уравнению (VI.56) энергии атомизации кристаллов щелочных галогенидов. Для расчета ϵ по

Т а б л и ц а VI.12

Расчет энергии атомизации некоторых кристаллических окислов (ккал/моль)

Соединение	Структурный тип	U	$\Sigma \Delta H_{ат}$	ϵ	E_u	E_k	$E_{выч}$	$E_{эксп}$
BeO	Вюртцит	1026	136	0,32	105	129	234	281
MgO	NaCl	915	94	0,44	177	85	262	239
CaO	NaCl	812	101	0,47	179	90	269	254
SrO	NaCl	769	98	0,51	200	85	285	240
BaO	NaCl	724	106	0,54	211	90	301	240
FeO	NaCl	889	158	0,27	65	152	217	221
MnO	NaCl	875	125	0,38	126	116	242	220
CoO	NaCl	923	160	0,27	67	154	221	217
NiO	NaCl	924	160	0,27	67	154	221	217
CdO	NaCl	814	85	0,29	68	82	150	148
ZnO	Вюртцит	983	90	0,32	101	85	186	174
Li ₂ O	Антифлюорит	692	135	0,50	173	116	289	279
Cu ₂ O	Куприт	647	221	0,26	44	214	258	262
Ag ₂ O	»	587	195	0,24	34	189	223	202
SnO ₂	Рутил	2755	190	0,22	133	186	319	329
PbO ₂	»	2665	165	0,20	106	162	268	231
SiO ₂	Кварц	3100	229	0,25	194	222	416	445
Al ₂ O ₃	Корунд	3720	331	0,32	381	314	695	731
Cr ₂ O ₃	»	3675	367	0,32	376	349	725	640

уравнению (IV.32) основные данные о IV и FV были взяты из табл. IV.1, за исключением значений F галогенов, которые были заимствованы из более поздних работ И. Н. Бакулиной и Н. И. Ионова [34]: $F - 3,36 \pm 0,04$ эв (77,5 ккал), $Cl - 3,60 \pm 0,03$ (83,0), $Br - 3,34 \pm 0,02$ (77,0), $I - 3,07$ (70,8). Сравнение $E_{выч}$ с экспериментальными данными показывает, что ошибка составляет меньше 2%, т. е. согласие с опытом несколько лучше, чем в расчетах Феррейры [30] (см. табл. VI.7), и значительно лучше, чем в оценках E с помощью энергии решетки (последний столбец табл. VI.7).

В табл. VI. 10 даны результаты аналогичного расчета E для галогенидов подгруппы меди и таллия. Для вычисления ϵ использовались табличные данные о потенциалах ионизации и $F(Tl)$ [33], а сродство к электрону атомов Cu и Ag было взято из работы [35]: $F(Cu) = 35$ ккал, $F(Ag) = 46$ ккал. Ошибка $E_{выч}$ для соединений Tl сравнима с ошибкой для щелочных галогенидов, а для соединений Cu и Ag заметно больше — 6%, хотя и гораздо меньше, чем ошибка оценки E по ионной теории — 27%. Любопытно отметить, что оценки E по (VI.56) систематически превышают $E_{эксп}$, а по ионной теории ($E = U - I_M + F_X$) всегда значительно меньше, чем $E_{эксп}$.

Та же тенденция сохраняется и для галогенидов двухвалентных металлов (табл. VI.11). Атомные валентные характеристики Mg , Ca , и Sr были взяты из табл. IV.1, а для sp -гибридизации Zn и Cd — из работы [36]: $IV(Zn) = 8,38$ эв, $FV(Zn) = 2,6$ эв, $IV(Cd) = 80$, $FV(Cd) = 2,6$ эв. Можно видеть, что для более ионных фторидов уравнение (VI.56) уступает по точности чисто ионному приближению. Это происходит, вероятно, из-за неучета взаимодействия связей в формуле (IV.32) для определения степени ионности и переоценки ее величины. Но для менее ионных иодидов, например MgI_2 и особенно CdI_2 , новый способ значительно превосходит по точности ионную модель.

Таблица VI.13

Расчет энергий атомизации некоторых кристаллических халькогенидов (ккал/моль)

Соединение	Структурный тип	U	$\Sigma \Delta H_{ат}$	ϵ	E_u	E_k	$E_{выч}$	$E_{эксп}$
Na ₂ S	Антифлюорит	517	111	0,48	119	98	217	207
MgS	NaCl	764	100	0,36	99	94	193	185
MgSe	NaCl	734	84	0,35	90	79	169	144
MgTe	NaCl	678	81	0,31	65	50	115	131
CaS	NaCl	707	107	0,40	113	98	211	219
CaSe	NaCl	683	91	0,39	104	85	189	166
CaTe	NaCl	644	88	0,35	79	83	162	—
SrS	NaCl	675	105	0,45	137	94	231	218
SrSe	NaCl	654	89	0,43	121	81	202	179
SrTe	NaCl	620	86	0,40	99	79	178	—
BaS	NaCl	643	112	0,48	148	98	246	215
BaSe	NaCl	624	96	0,47	138	85	223	204
BaTe	NaCl	594	93	0,44	113	84	197	—
MnS	NaCl	788	131	0,30	71	124	195	183
MnSe	NaCl	762	115	0,28	60	110	170	151
PbS	NaCl	621	112	0,18	20	111	131	135
PbSe	NaCl	611	96	0,17	18	95	113	121
PbTe	NaCl	598	93	0,12	9	92	101	109
ZnS	ZnS	759	96	0,24	44	93	137	146
ZnSe	ZnS	695	80	0,22	34	78	112	119
ZnTe	ZnS	656	77	0,21	29	75	104	106
HgS	ZnS	649	80	0,14	13	79	92	94
HgSe	ZnS	586	64	0,11	7	64	71	69
HgTe	ZnS	587	61	0,07	3	61	64	(65)
Cu ₂ S	Cu ₂ S	616	227	0,18	20	223	243	246
Cu ₂ Se	Cu ₂ S	599	211	0,17	17	207	224	224

Учитывая, что для многовалентных атомов уравнение (IV.32) теряет в точности из пренебрежения эффектами взаимодействия связей, мы обращаемся в дальнейшем к более простому и более общему уравнению (IV.69), основанному на использовании эмпирических ЭО Полинга:

$$\epsilon = \frac{\chi_A - \chi_B}{\chi_A + \chi_B} = \frac{\Delta\chi}{\Sigma\chi}$$

Этим путем рассчитаны степени ионности ϵ и энергии атомизации E (VI.57) для ряда окислов (табл. VI.12) и халькогенидов (табл. VI.13). Сравнение с опытом показывает, что ошибка составляет в среднем меньше 7%. Поскольку значения E гораздо меньше по величине, чем U (ср. первый и последний столбцы таблиц), то отсюда следует, что абсолютные ошибки полуэмпирической схемы расчета E много меньше, чем абсолютные ошибки расчета U для соответствующих соединений (см. главу I, разделы 8 и 9). Это означает, что другие термодимические свойства, например, теплоты образования, предсказываются новой теорией значительно точнее. Например, для сфалерита ZnS ионная теория дает теплоту образования $-\Delta H_{обр} = U - \Sigma I_{Zn} + \Sigma F_s - \Sigma \Delta H_{ат} = 759 - 631 - 95 - 96 = -63$ ккал/моль, а рассмотренная выше схема $-\Delta H_{обр} = E - \Sigma \Delta H_{ат} = 41$ ккал/моль, что и по знаку, и по величине

несравнимо ближе к экспериментальному значению ($-\Delta H_{298}^0(\text{ZnS}) = 49,8 \pm \pm 0,3$ ккал/моль).

Таким образом, мы получаем простой и доступный метод достаточно точной теоретической оценки важнейшей энергетической характеристики кристаллического вещества — энергии атомизации. Конечно, этот метод оставляет еще много возможностей для усовершенствования [37]. В частности, следует искать пути для более точного определения степени ионности связи и для включения в E небольших энергетических поправок (на энергию переноса заряда ΔE , энергию Ван-дер-Ваальса и т. п.).

В заключение этого раздела следует отметить, что были предложены варианты расчета E по схеме (VI.4)

$$E = \varepsilon U + (1 - \varepsilon)E_k,$$

основанной на методе ВС (например, [38, 39]). Эта схема недостаточно обоснована и в ходе расчета приходится прибегать к произвольным допущениям: так, предполагается [39], что в кристаллах щелочных галогенидов число ковалентных связей равно 4, считается почему-то, что доля КМ, приходящаяся в SiO_2 на одну связь, равна 1 (что совершенно не выдерживает критики) и т. п. Множество предположений и ошибок такого рода не позволяют считать схему (VI.4), примененную в этих работах, законченной теорией.

9. АБСОЛЮТНЫЕ ВЕРХНИЕ ПРЕДЕЛЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТИВНЫХ [ЗАРЯДОВ] АТОМОВ

Полуэмпирическая теория энергии атомизации кристаллов может быть использована и для решения обратной задачи — отыскания эффективных зарядов из термохимических данных. Действительно, из уравнения (VI.59) получим

$$\varepsilon^2 = \frac{\Delta H_{\text{обп}}}{U + \Sigma \Delta H_{\text{ат}}/2}; \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{обп}}}{U + \Sigma \Delta H_{\text{ат}}/2}}; \quad (\text{VI.60})$$

или, принимая во внимание, что $\Sigma \Delta H_{\text{ат}}/2 \ll U$, приближенно

$$\varepsilon \simeq \sqrt{\Delta H_{\text{обп}}/U}. \quad (\text{VI.61})$$

Полезно также определить верхние пределы термохимических эффективных зарядов атомов, или степеней ионности связи, в соответствии с неравенством

$$\varepsilon < \frac{R}{18} \sqrt{\frac{E}{A(R - \rho)}}, \quad (\text{VI.62})$$

Т а б л и ц а VI.14

Верхние пределы степеней ионности некоторых окислов и сульфидов из термохимических данных

Соединение	Верхний предел ε	Соединение	Верхний предел ε	Соединение	Верхний предел ε	Соединение	Верхний предел ε
BaO	0,56	FeO	0,50	CaS	0,55	FeS	0,48
CaO	0,55	CoO	0,48	MgS	0,48	CoS	0,48
MgO	0,51	NiO	0,51	MgS	0,48	NiS	0,47
MnO	0,50	ZnS	0,41	CdS	0,43	PbS	0,56
CdO	0,42	BaS	0,57				

которое следует из уравнения (VI.57). В (VI.62) E в ккал/моль, R и ρ в Å. Если отсутствуют сведения о полной константе Маделунга A и показателе отталкивания ρ , то можно использовать уравнение А. Ф. Капустинского (I.38) для оценки U . Тогда

$$\varepsilon < \frac{1}{16} \sqrt{\frac{E(r_M + r_X)}{mz_M z_X}}. \quad (\text{VI.63})$$

Это уравнение было применено для оценки верхних пределов степеней ионности ε некоторых окислов и сульфидов (табл. VI.14), причем верхние пределы степеней ионности для окисла и сульфида одного и того же металла очень близки друг к другу, т. е. приближение (VI.62) к правильному значению ε различно для этих групп соединений. Тем не менее, оценки такого рода могут представлять известный смысл, так как другие методы часто дают явно завышенные значения ε . Например, метод Сдигети для MgO дает степень ионности 0,73, классическая концепция ЭО — 0,75, а для ZnS — 0,52 и 0,46 соответственно [37], т. е. в обоих случаях значительно больше, чем соответствующие верхние пределы из табл. VI.14. Этот прием позволит вводить некоторые коррективы в данные других химических и физических методов определения эффективных зарядов атомов.

ВЫВОДЫ

1. Энергия атомизации кристалла складывается из нескольких энергетических эффектов, происхождение которых может быть качественно понято на основе квантовохимического анализа.

2. Эвристическая теория энергии атомизации сохраняет общие черты как с классической теорией энергии решетки, так и с потенциальными функциями ковалентной связи. Это позволяет определить ряд параметров теории, используя условия предельных переходов.

3. Полуэмпирическая схема расчета энергии атомизации связана с оптимизацией двух (степень ионности, межатомное расстояние) или одного (степень ионности параметра). Весовые функции, с которыми входят в полуэмпирическое выражение энергии атомизации ионный, ковалентный вклады и энергия переноса заряда, основаны на методе молекулярных орбиталей.

4. Предложен обобщенный вариант уравнения энергии атомизации, использующий простые приемы для оценки степени ионности связи (на основе концепции орбитальных ЭО) и ковалентной энергии (на основе обобщенного постулата Полинга о среднем арифметическом). Сравнение расчетов с опытом для нескольких десятков кристаллов показывает, как правило, хорошее согласие. Для существенно ковалентных кристаллов это приближение значительно превосходит по точности ионную модель энергии решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Coulson, G. Doggett. *Int. J. Quant. Chem.*, 1968, 2, N 6, 825.
2. J. Pares, M. C. Zeenhardt, *C. R. Acad. Sci.*, 1967, 264, N 25, 2027.
3. P.-O. Löwdin. *Adv. in Phys.*, 1956, 5, 1.
4. P.-O. Löwdin. *J. Appl. Phys.*, 33, Suppl., 1962, 1, 251.
5. А. А. Левин. *Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева*, 1972, 17, № 3, 308.
6. R. S. Mulliken. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4493.
7. В. С. Урцов. *Ж. структ. химии*, 1962, 3, № 4, 437.
8. Y. P. Varshni, R. C. Shukla. *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, N 1, 250.
9. М. Борн, Хуан Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток*. ИЛ, 1958.
10. D. Cubbiccotti. *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, N 6, 1646.
11. М. Дьюар. *Сверхсопряжение*, изд-во «Мир», 1965.

12. *L. Pauling, D. M. Yost.* Proc. Nat. Acad. Sci., 1932, 18, 414.
13. *L. Pauling, J. Sherman,* J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1450.
14. *R. G. Pearson.* J. Chim. Phys., 1949, 17, 969.
15. *R. S. Mulliken,* J. Chem. Phys., 1949, 46, 535.
16. *J. R. Arnold.* J. Chem. Phys., 1954, 22, 757; 1956, 24, 181.
17. *H. Dunker, H. Müller.* Z. Chem., 1961, 1, N 10, 309.
18. *R. S. Evans, J. E. Huheey.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, N 2, 373; 383; N 3, 777.
19. *R. T. Sanderson.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, N 8, 1553.
20. *R. M. Badger.* J. Chem. Phys., 1934, 2, 128; 1935, 3, 710.
21. *E. R. Lippincott, R. Schroeder,* J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5171.
22. *R. S. Mulliken.* J. Phys. Chem., 1952, 56, 295.
23. *C. A. Coulson.* Proc. Roy. Soc., 1939, A169, 419.
24. *O. C. Hofer, R. Ferreira.* J. Phys. Chem., 1966, 70, N 1, 85.
25. *V. Schomaker, D. Stevenson.* J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 37.
26. *W. Gordy.* J. Chem. Soc., 1947, 15, 81.
27. *С. А. Щукарев.* Неорганическая химия, т. 1. Изд-во «Высшая школа», М., 1970.
28. *R. Ferreira.* Trans. Farad. Soc., 1963, 59, N 485, p. 5, 1064, 1075.
29. *R. Iczkowski.* J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 2529.
30. *R. Ferreira.* J. Phys. Chem., 1964, 68, N 8, 2240.
31. *B. P. Dailey, C. H. Townes,* J. Chem. Phys., 1955, 23, 118.
32. *H. Gutbier.* Z. Naturforsch., 1964, 19a, 1154.
33. Энергия разрыва связей. Потенциалы ионизации. Справочник под ред. В. Н. Кондратьева. Изд-во АН СССР, М., 1962.
34. *И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов.* Ж. физ. хим., 1965, 39, № 1, 157.
35. *И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов.* Докл. АН СССР, 1964, 155, № 2, 309.
36. *О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина.* В сб. «Строение молекул и квантовая химия». Киев, изд-во «Наукова думка», 1970.
37. *В. С. Урусов.* Докл. АН СССР, 1974, 215, № 6.
38. *R. T. Sanderson.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, N 8, 1553.
39. *R. T. Sanderson.* Chemical bonds and bond energy, Acad. Press, N. Y.—L., 1971.
40. *С. С. Бацаинов.* Усп. хим., 1968, 37, вып. 5, 778.

Часть третья



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОНЦЕПЦИИ В КРИСТАЛЛОХИМИИ, ГЕОХИМИИ И МИНЕРАЛОГИИ

... ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ, ТЕРМОХИМИИ, ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ С (ИХ) АТОМНЫМИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМИ ПЕРЕПЛЕТАЮТСЯ С ЗАДАЧАМИ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И ГЕОФИЗИКИ; В ЭТОМ СЛОЖНОМ ПЕРЕПЛЕТЕ ЯВЛЕНИЙ И ПОНЯТИЙ ЧАСТО ИЗ-ЗА ДЕРЕВЬЕВ НЕ ВИДНО ЛЕСА, И НУЖНО НЕРЕДКО МЫСЛЕННО ПРОРУБАТЬ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ЦЕЛЫЕ ПРОСЕКИ, ЧТОБЫ УВИДЕТЬ БОЛЕЕ ШИРОКИЕ ГОРИЗОНТЫ И НЕ ЗАБЛУДИТЬСЯ СРЕДИ САМЫХ ПРОСТЫХ ПОЛОЖЕНИЙ.

А. Е. Ферсман. ГЕОХИМИЯ

КОНЦЕПЦИЯ ОБОБЩЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В КРИСТАЛЛОХИМИИ И ГЕОХИМИИ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СРОДСТВО ЭЛЕМЕНТОВ ДРУГ К ДРУГУ

1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ. ПОНЯТИЕ ОБ ОБОБЩЕННЫХ КИСЛОТАХ И ОСНОВАНИЯХ БРЕНСТЕДА — ЛЬЮИСА — УСАНОВИЧА

Концепция кислот и оснований является одним из важнейших обобщений химии. Она появилась около 300 лет назад и непрерывно углублялась с развитием науки [1—5]. Достаточно подробное изложение истории развития этой концепции от ее возникновения до современных взглядов дано в книге [6]. Существует тесная связь между степенью развития теории кислот и оснований и полнотой знаний о природе химической связи. Так, впервые еще Берцелиус связал кислотно-основное взаимодействие с энергетической природой связывания химических частиц. В теории Берцелиуса электроположительные свойства — синоним основных, а электроотрицательные — кислотных. Именно со времен Берцелиуса идет представление о том, что кремнезем SiO_2 — кислота. На этом основана широко распространенная в наши дни классификация изверженных пород (от основных к кислым, богатым SiO_2). Таким образом, по Берцелиусу, кислотные и основные свойства веществ не абсолютны, а относительны, и почти любое вещество могло рассматриваться как кислота или основание, а любое химическое взаимодействие — как кислотно-основное. Как мы увидим позже, обобщение концепции кислот и оснований в наши дни следует за этим предвидением Берцелиуса. Если взгляды Берцелиуса были во многом обобщением минералогических знаний той эпохи, т. е. были основаны на химии процессов, в которых водные растворы играют подчиненную роль, то пришедшие им на смену теории водородных кислот и электролитической диссоциации Аррениуса — Оствальда явились следствием того, что на протяжении всего XIX в. лабораторный химический опыт ограничивался водными растворами.

Мерой силы кислоты или основания в теории электролитической диссоциации, как известно каждому со школьной скамьи, служит константа их диссоциации в водном растворе. С этой точки зрения кислотность среды определяется концентрацией водородных ионов, а щелочность — концентрацией гидроксильных ионов. Реакция нейтрализации (кислотно-основное взаимодействие) записывается в виде



В результате вода рассматривается как абсолютно нейтральное (абсолютно амфотерное) вещество: среда, в которой концентрация H^+ больше, чем в чистой воде, — кислая; среда, содержащая H^+ в меньшей концентрации, чем чистая вода, — щелочная. Так как кислотно-основное взаимодействие типа (VII.1) является ионным, а электролитическая диссоциация в воде приводит к диссоциации на ионы, то теории кислот и оснований Аррениуса — Оствальда полностью соответствовала ионная теория химической связи Косселя. Следует подчеркнуть здесь, что для химии водных растворов теория Аррениуса — Оствальда продолжает и сейчас оставаться вполне достаточной.

В значительной мере ионная теория связи продолжала удовлетворять и представлениям первой обобщенной теории кислот и оснований Бренстеда [7], которая возникла под влиянием химии неводных растворов и фактов кислотно-основного взаимодействия в растворах неэлектролитов. В теории Бренстеда каждому основанию соответствует кислота, получающаяся в результате присоединения к ней протона. Следовательно, кислоты он определил как доноры, а основания — как акцепторы протона. Нейтрализация в водном растворе, по Бренстеду, осуществляется по уравнению



Результатом любого кислотно-основного взаимодействия в схеме Бренстеда является получение из одной кислоты (H_3O^+) и одного основания (OH^-) другой кислоты (H_2O) и другого основания (H_2O). Поскольку теория Бренстеда применима и к химическим процессам в различных неводных растворителях, то образование воды по (VII.2) является частным случаем реакции нейтрализации. Совершенно подобна ей реакция нейтрализации в аммиачных растворах:



В различных вариантах теории Бренстеда, так называемых теориях сольво-систем, растворитель является абсолютно нейтральным и абсолютно амфотерным веществом, подобно воде в водных системах. Таким образом, в каждой сольво-системе устанавливается своя шкала кислотности.

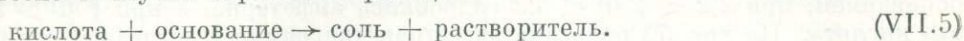
Еще более решительным шагом на пути к обобщению понятия кислот и оснований была теория Льюиса [8], который предложил называть основаниями вещества, обладающие свободной парой электронов, а кислотами — вещества, которые могут использовать эту свободную пару для образования устойчивой электронной группировки одного из своих атомов. Кислотно-основное взаимодействие состоит, по Льюису, в том, что основание X: дает, а кислота M получает пару электронов (обозначаемую:) на образование ковалентной координационной связи:



Простейшим примером такого взаимодействия является образование координационных соединений (типа NaCl или MgO) или комплексных ионов (например, NiF_6^{2-}), в которых атом M есть металлический атом или ион, а X — некоторый лиганд. Сиджвик [9] предложил называть кислоты Льюиса акцепторами электронов, а основания — донорами электронов. Если интересуются также скоростями реакции типа (VII.4), то M обычно называют электрофильным реагентом, а X — нуклеофильным. Через 15 лет, после возникновения и бурного развития квантовой механики, Льюис вернулся к вопросу о кислотах и основаниях [10], подчеркнув, что предложенные им ранее определения соответствуют образованию ковалентной двухэлектронной химической связи в результате реакции между кислотой и основанием.

Сведение всех кислотно-основных взаимодействий к чисто ковалентной схеме обобщения электронной пары было серьезным недостатком теории Льюиса. Понятие силы (слабости) кислот или оснований в значительной мере выпадало из этой концепции. Например, эта теория не дает оснований предполагать какие-либо различия в силе такого ряда льюисовских кислот, как Ag^0 , K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , обладающих одинаковым электронным строением. Эта сторона концепции Льюиса подверглась справедливой критике со стороны М. И. Усановича [11]. Наиболее радикальной и наиболее «обобщенной» является точка зрения самого Усановича, согласно которой химическое взаимодействие, продуктом которого является соль, всегда представляет взаимодействие между кислотой и основанием. Кислота определяется как вещество, способное отдавать катионы, соединяющиеся с анионами или электро-

нами, или нейтрализующее основания с образованием соли. Основание определяется как вещество, способное отдавать анионы или электроны, соединяющиеся с катионами, или нейтрализующее кислоты с образованием соли. Реакции между кислотой и основанием, когда они протекают необратимо, направлены в сторону ослабления кислотных и основных свойств, т. е. в сторону нейтрализации — образования соли; в ту же сторону сдвинуто равновесие в случае обратимых реакций:



Нейтрализация, в понимании Усановича, относительна. В частности, все соли амфотерны, так как их составные части — катион-кислота и анион-основание — могут вступать во взаимодействие с какими-нибудь основаниями и кислотами соответственно. Например, хлорное железо FeCl_3 — средняя или нейтральная соль — представляет собой вещество, нейтральное по отношению к хлористому алюминию AlCl_3 , кислое по отношению к едкому натру NaOH , который может быть нейтрализован хлорным железом, и основное — по отношению к серной кислоте H_2SO_4 , которая также может быть им нейтрализована (превращена в сопряженное основание $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). В обобщенной теории Усановича окислительно-восстановительные процессы являются частным случаем кислотно-основных. Например, реакция



является одновременно взаимодействием кислоты Br_2 с основанием Na , а также восстановлением Br до Br^- и окислением Na до Na^+ .

Другой пример: в типичном окислительно-восстановительном процессе



более кислая частица Fe^{3+} , взаимодействуя с менее кислой Cu^+ , дает две частицы с промежуточной кислотностью. Таким образом, к основаниям, по Усановичу, относятся такие различные вещества, как Na , OH^- , KCN , Cl^- , Na_2O , O^{2-} и т. д., к кислотам — H_3O^+ , SiO_2 , Na^+ , Cl_2 , Fe^{3+} , CH_3^+ , HCl , BCl_3 и т. д. Следовательно, понятием «обобщенных» кислот (оснований) охватываются вещества различных классов (кислоты в классическом понимании, нейтральные атомы и молекулы, соли, положительные ионы), объединенные вместе лишь проявлением общей функции — кислотной (или основной). Вопрос о влиянии среды на кислотно-основные свойства становится в теории обобщенных кислот и оснований частным вопросом, среда-растворитель вообще не обязательна. Поэтому понятие кислот и оснований должно в применении к реакциям с участием твердых веществ, т. е. в кристаллохимии и геохимии, играть не меньшую роль, чем в химии жидких растворов. Кислотность и основность, являясь функциональными характеристиками, всегда сравнительны и могут быть описаны количественным путем (сила кислот и оснований). К сожалению, Усанович не дал конкретного способа определения сравнительной силы обобщенных кислот и оснований.

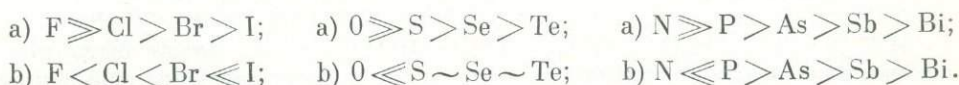
Нетрудно, однако, заметить [12], что представления Усановича имеют определенный эквивалент в учении о химической связи в виде концепции электроотрицательностей (ЭО), которая связывает свойства атомов (ионов, радикалов) и степень ионности (ковалентности) химической связи. Напомним, что ЭО — способность атома притягивать к себе электрон в молекуле и что ЭО приближенно пропорциональна потенциалу ионизации валентного состояния атома (см. главу IV). Поэтому сила атома или иона-основания должна быть обратно пропорциональна его ЭО (потенциалу ионизации), так как основание — донор электронов, а сила атома или иона-кислоты прямо пропорциональна ей, так как кислота — акцептор электронов. Для ионов другими возможными характеристиками их кислотно-основных свойств являются потенциалы и силы полей ионов в различных формах: ионные

Эмпирический ряд относительной силы некоторого ряда оснований L_1, L_2, \dots, L_n может быть получен при изучении констант равновесия реак-
ций типа



M — основание сравнения — остается для каждой серии постоянным, изменяются лишь L и Y . В растворе M может быть просто растворителем, а в газовой фазе вообще отсутствовать. Изучение равновесий типа (VII.9) с точки зрения обобщенной (льюисовской) теории кислот и оснований позволило разделить все основания и все кислоты на два класса, «а» и «б», которые Пирсон предложил называть жесткие (hard) и мягкие (soft) [20—23]. Простейшие основания — анионы (лиганды) — могут быть разделены на эти классы по их средству к простейшей кислоте — протону H^+ (гидронию H_3O^+). Жесткими, или неполяризуемыми, сильно связанными с протоном оказываются при этом $F^-, Cl^-, O^{2-}, N^{3-}$ в группах VII, VI и V периодической системы. Более тяжелые атомы этих групп относятся к мягким лигандам, хотя S , например, еще довольно прочно связывается с водородом. Таким образом, в этой классификации, как мы увидим и позже, нет четких границ между двумя основными классами.

Рассмотрение относительной устойчивости комплексов металлов, которые в катионном виде являются простыми льюисовскими кислотами, позволило разделить их довольно четко на две группы «а» и «б». Очень часто наблюдаются следующие ряды стабильности комплексов металлов с различными лигандами в этих группах:



Таким образом, ион металла класса «а» по отношению к галогенам, как правило, выступает представителем того же класса и по отношению к лигандам VI и V групп. Для типичного металла класса «б» характерен следующий ряд уменьшения устойчивости комплексов с различными лигандами: $C \sim S > I > Br > Cl \sim N > O > F$, который построен почти точно по увеличению жесткости (ЭО). Для ионов металлов класса «а» возникает почти точное обращение этого ряда, причем настолько сильное, что для некоторых из них только комплексы с F и O могут быть получены в водном растворе. В табл. VII.1 приведен пример классификации льюисовских кислот на жесткие, мягкие и промежуточные.

Т а б л и ц а VII.1
 Классификация льюисовских кислот

Жесткие	Промежуточные	Мягкие
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Sc^3, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, Ir^{3+}, Ce^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Pu^{4+}, Ce^{4+}, Ge^{4+}, VO_2^{2+}, UO_2^{2+}, BF_3, BCl_3, CO_2, NC^+$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ru^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, SO_2, NO^+$	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{4+}, Tl^{3+}, BH_3, RS^+, RSe^+, RTe^+, I^+, Br^+, H_3O^+, I_2, Br_2$

Как видно из этой таблицы, класс жесткости данного элемента непостоянен и зависит от степени окисления. Общее правило состоит в том, что жесткость увеличивается с увеличением степени окисления, например, $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$. Для тех катионов, которые относятся к мягким кислотам,

обычно справедливо обратное утверждение; приведем в качестве примера такой ряд уменьшения мягкости: $\text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{Sn}^{4+}$.

Нетрудно также заметить, что деление катионов по кислотным свойствам можно легко сопоставить со строением их электронных оболочек. Жесткими кислотами являются, как правило, ионы, обладающие оболочками инертных газов, мягкими — с внешними 18-электронными оболочками (ионы типа «купро»), промежуточными — обычно ионы переходных металлов (с незаполненными *d*-оболочками).

В табл. VII.2 приводится аналогичная классификация некоторых льюисовских оснований.

Т а б л и ц а VII.2

Классификация льюисовских оснований

Жесткие	Промежуточные	Мягкие
H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , R^*OH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Cl^- , NO_2^- , SO_3^{2-}	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Br^- , R_3P , R_3As , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-

* R — одновалентный радикал.

Приблизительный ряд уменьшения мягкости (или увеличения жесткости) оснований следующий: $\text{H}^- > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{SH}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{S}^{2-} > \text{RS}^- > \text{CN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 \sim \text{F}^- > \text{OH}^-$. Этот ряд может быть получен из анализа данных по константам равновесия и скоростям кислотно-основного равновесия типа (VIII.9) [23, 25].

Заметим, что понятия жесткость (мягкость) и сила (слабость) кислоты (или основания) не всегда совпадают. Поскольку последняя пара характеристик происходит еще из теории электролитической диссоциации, в которой они определяются из констант диссоциации, то плавиковая кислота HF традиционно считается относительно слабой. Это не мешает в новой классификации рассматривать F^- как наиболее жесткий лиганд (жесткое основание).

Для классификации нейтральных атомов по их жесткости (мягкости) как кислот и оснований могут быть даны следующие качественные определения: мягкое основание — донорный атом высокой поляризуемости (большого размера), низкой ЭО (примеры: Rb, Cs, Ba); жесткое основание — донорный атом низкой поляризуемости (небольшого размера), высокой ЭО (примеры: Ag, Au, Pb); мягкая кислота — акцепторный атом высокой поляризуемости и большого размера (примеры: Te, Bi), жесткая кислота — акцепторный атом малого размера и низкой поляризуемости (примеры: O, F) ¹.

Основное правило кислотно-основных взаимодействий, которое было сформулировано в начале раздела, Пирсон предложил недавно заменить общим эмпирическим принципом: жесткие кислоты предпочитают соединяться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями [23]. Это означает, что в реакции типа (VII.8), если она сдвинута вправо, M — более жесткая кислота, чем L, а X — более жесткое основание, чем Y. Этот принцип был назван Пирсоном принципом жестких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО). Он является эквивалентом более раннего правила в рамках концепции обобщенных кислот и оснований.

¹ Отсюда происходят и названия: жесткие — с низкой поляризуемостью, мягкие — с высокой поляризуемостью.

Ниже мы рассмотрим тот энергетический механизм, который движет кислотно-основными равновесиями в духе принципа ЖМКО, а также дадим ряд примеров, иллюстрирующих необычайную широту и эффективность его действия.

3. КРИТЕРИИ СИЛЫ (ИЛИ ЖЕСТКОСТИ) ОБОБЩЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Недавно Клошман [24] квантовохимически (полуэмпирический метод МО ЛКАО) рассмотрел вопрос о количественной характеристике мягкости (жесткости) обобщенных кислот и оснований. Он пришел к выводу, что мягкость — это не что иное, как орбитальная ЭО тех валентных орбиталей, которые свободны у акцепторов (кислот) и полностью заселены у доноров (оснований). Жесткость ζ в растворе определяется как производная энергии иона в растворе

$$\Delta E(n)_p = \Delta E(n) + \Delta E_c(n) \quad (\text{VII.10})$$

по заселенности n его активных орбиталей

$$\zeta = \frac{d\Delta E(n)_p}{dn} = \frac{d\Delta E(n)}{dn} + \frac{d\Delta E_c(n)}{dn} = \chi + \frac{d\Delta E_c(n)}{dn}, \quad (\text{VII.11})$$

где $\Delta E_c(n)$ — изменение энергии сольватации иона в растворе при изменении его заряда. Такое изменение заряда всегда сопровождается взаимодействием в растворе первоначально сольватированных ионов M_p^{z+} и X_p^{z-} и образование их комплекса МХ. Это взаимодействие, в свою очередь, связано с частичной десольватацией. Энергию десольватации находят при помощи уравнения Борна:

$$E_c = \frac{z^2}{2r_{\text{эф}}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right), \quad (\text{VII.12})$$

где $r_{\text{эф}}$ — эффективный радиус иона, ϵ_∞ — диэлектрическая константа растворителя. Для катионов $r_{\text{эф}} = r + 0,82\text{\AA}$, где r — ионный радиус.

Из уравнения (VII.11) следует, что для свободного иона (или атома) его жесткость¹ совпадает с орбитальной ЭО:

$$\zeta_{\text{св}} \equiv \chi. \quad (\text{VIII.13})$$

Выражение (VIII.13) является вполне естественным результатом с точки зрения тех рассуждений о связи кислотно-основных свойств и ЭО, которые были привлечены для анализа концепции обобщенных кислот и оснований Льюиса — Усановича. Таким образом, для определения шкалы жесткости атомов и ионов мы должны вновь обратиться к тем данным, которые были приведены в таблицах главы IV. Как следует из тождества (VIII.13), жесткость есть функция заряда иона, причем с увеличением заряда катиона она должна увеличиваться. Этот вывод был ранее отмечен как эмпирическое наблюдение.

Поскольку энергия сольватации экзотермическая (со знаком минус), а энергия ионизации — эндотермическая (со знаком плюс), то два члена в выражении (VII.10) имеют противоположные знаки и отчасти погашают друг друга. Поэтому при учете влияния растворителя — десольватации при образовании комплекса — различия между разнозарядными ионами сглаживаются и появляются существенные поправки к предыдущему заключению: ионы с одинаковым зарядом могут быть как жесткими, так и мягкими.

¹ Клошман назвал параметр ζ мягкостью (softness), но поскольку он увеличивается с увеличением жесткости, то логичнее называть его параметром жесткости.

Т а б л и ц а VII.3

Рассчитанные параметры жесткости некоторых катионов (кислот) в водном растворе (эв)

Катион	I	F	Орбитальная энергия ΔE^+	$r + 0,82$ (Å)	Энергия десольватации	ζ
Al ³⁺	28,44	18,82	26,04	1,33	32,05	6,01
La ³⁺	19,17	11,43	17,24	1,96	21,75	4,51
Ti ⁴⁺	43,24	28,14	39,46	1,50	43,11	4,35
Be ²⁺	18,21	9,32	15,98	1,17	19,73	3,75
Mg ²⁺	15,03	7,64	13,18	1,48	15,60	2,42
Ca ²⁺	11,17	6,11	10,43	1,81	12,76	2,33
Fe ³⁺	30,64	15,95	26,97	1,46	29,19	2,22
Sr ²⁺	11,03	5,69	9,69	1,94	11,90	2,21
Cr ³⁺	30,95	16,49	27,33	1,45	29,39	2,06
Ba ³⁺	10,00	5,21	8,80	2,16	10,69	1,89
Ga ³⁺	30,70	20,51	28,15	1,44	29,60	1,45
Cr ²⁺	15,01	7,28	13,08	1,65	13,99	0,91
Fe ²⁺	16,18	7,90	14,11	1,56	14,80	0,69
Li ⁺	5,39	0,82	4,25	1,50	4,74	0,49
H ⁺	13,60	0,75	10,38	—	10,8*	0,42
Ni ²⁺	17,11	8,67	15,00	1,51	15,29	0,29
Na ⁺	5,14	0,47	3,97	1,79	3,97	0
Cu ²⁺	17,57	8,05	15,44	1,54	14,99	-0,55
Tl ⁺	6,10	2,0	5,08	2,22	3,20	-1,88
Cd ²⁺	16,9	8,99	14,93	1,79	12,89	-2,04
Cu ⁺	7,72	2,0	6,29	1,78	3,99	-2,30
Ag ⁺	7,57	2,2	6,23	2,08	3,41	-2,82
Tl ³⁺	29,30	20,42	27,45	1,77	24,08	-3,37
Au ⁺	9,22	2,7	7,59	2,19	3,24	-4,35
Hg ²⁺	18,75	10,43	16,67	1,92	12,03	-4,64

* Экспериментальное значение

Клопман рассчитал параметры ζ для некоторых ионов — льюисовских кислот и оснований в водном растворе. Его результаты приведены в табл. VII.3 и VII.4. В расчетах он использовал условное предположение о частичном переносе заряда активных орбиталей иона при его сольватации (гидратации) на соседние молекулы растворителя (или от них). Этому уменьшению зарядов ионов в растворе отвечает изменение энергии иона, так что потенциал ионизации катиона будет приближенно

$$\Delta E^+ = I - \frac{1}{4}(I - F), \quad (\text{VII.14})$$

а аниона

$$\Delta E^- = I - \frac{3}{4}(I - F). \quad (\text{VII.15})$$

Такому изменению зарядов соответствует и некоторая энергия десольватации (шестой столбец табл. VII.3 и VII.4). В случае катионов эта поправка для получения параметра жесткости ζ вычитается из ΔE , а в случае анионов — складывается с ней.

Влияние растворителя сказывается и в том, что может измениться порядок жесткости кислот и оснований в зависимости от диэлектрической константы ϵ_∞ растворителя. На рис. 76 показано изменение жесткости ряда кислот-катионов в зависимости от $1/\epsilon_\infty$. Можно видеть, что изменение параметра жесткости тем сильнее, чем больше заряд иона, и поэтому для различных раство-

рителей может очень отличаться порядок жесткости. Заметим, что эти предсказания теории хорошо согласуются с эмпирическими наблюдениями [25—29]. Так, К. Б. Ядимирский получил хорошее согласие с [24]; лишь гидроксил — ион, по его данным, более жесткое основание, чем F^- и H_2O .

Возвращаясь к твердому состоянию, нетрудно показать по аналогии с

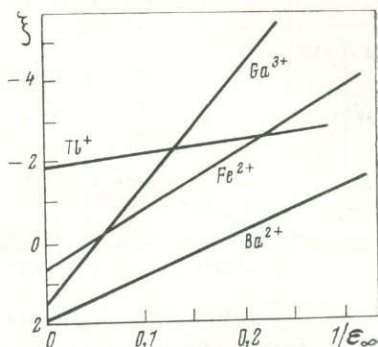


Рис. 76. Изменение жесткости ξ некоторых кислот-катионов с изменением диэлектрической константы растворителя

предыдущим, что лучшей характеристикой жесткости атома в кристалле является его полная ЭО (с учетом маделунговского эффекта):

$$\xi = \chi' = \frac{\alpha' z e}{R} + \chi, \tag{VII.16}$$

т. е. параметр жесткости близко соответствует потенциалу Картледжа (или ВЭЖу Ферсмана). Поскольку изменение полной энергии кристалла с изменением заряда (степени ионности) определяется первым, маделунговским, членом (VII.16), то

$$\xi \approx \frac{\alpha' z e}{R} \approx \frac{z e}{r}. \tag{VII.17}$$

Т а б л и ц а VII.4

Расчетанные параметры жесткости некоторых доноров электронов (оснований) в водном растворе (αe)

Донор	I	F	Орбитальная энергия ΔE^-	r, Å	Энергия десольватации	ξ
F^-	17,42	3,48	6,96	1,36	5,22	-12,18
H_2O	25,4	12,6	15,8	1,40	(-5,07)*	-10,73
OH^-	13,10	2,8	5,38	1,40	5,07	-10,45
Cl^-	13,01	3,69	6,02	1,81	3,92	-9,94
Br^-	11,84	3,49	5,58	1,95	3,64	-9,22
CN^-	14,6	3,2	6,05	2,60	2,73	-8,78
SH^-	11,1	2,6	4,73	1,84	9,86	-8,59
I^-	10,45	3,21	5,02	2,16	3,29	-8,31
H^-	13,6	0,75	3,96	2,08	3,41	-7,37

* Это значение отрицательное, как и должно быть для нейтральных лигандов, так как их сольватация увеличивается при удалении первого электрона. Численное значение было принято равным соответствующему значению для OH^- из-за отсутствия более подходящих данных.

Критериями жесткости соединений, как ионных радикалов, так и нейтральных молекул или кристаллов, могут служить ионные потенциалы комплексных ионов, групповые ЭО или средние потенциалы ионизации. Однако наиболее универсальными оказываются термодинамические характеристики

образования сложных соединений из более простых. Впервые Г. Рамберг [30] обратил внимание на чрезвычайно сильную зависимость теплот образования сложных соединений из окислов от поляризуемости входящих в них катионов, т. е. в конечном счете от кислотно-основных свойств взаимодействующих окислов.

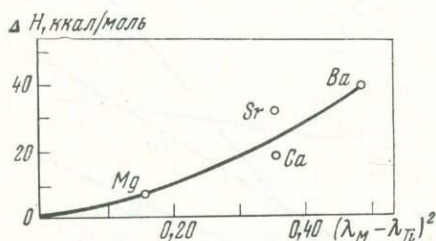


Рис. 77. Зависимость теплот образования из окислов метатитанатов щелочноземельных металлов от квадрата разности ЭО Ti и M (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

В табл. VII.5 приведены экспериментальные теплоты образования из окислов ΔH_{OK}^0 в стандартных условиях для некоторых солей щелочноземельных металлов. Из хода ΔH_{OK}^0 в отдельных рядах соединений легко сделать заключение, что основность окислов увеличивается от MgO к BaO. Это согласуется с соответствующим уменьшением ЭО металла, а также с тем, что ион Mg^{2+} —

Т а б л и ц а VII.5

Теплоты образования из окислов (ккал/моль) сульфатов, карбонатов и метасиликатов щелочноземельных металлов

Окислы	ΔH_{OK}^0			Окислы	ΔH_{OK}^0		
	SO ₃	CO ₂	SiO ₂		SO ₃	CO ₂	SiO ₂
MgO	67,2	28,0	8,7	SrO	109,7	56,0	31,2
CaO	95,9	42,5	21,2	BaO	122,3	63,2	38,0

более жесткая кислота, чем другие ионы. Из сопоставления отдельных рядов друг с другом следует, что ангидрид SO₃ значительно более кислотный, чем CO₂ и тем более SiO₂. Это хорошо согласуется с уменьшением ЭО в ряду S > C > Si. На рис. 77 показана зависимость ΔH_{OK} некоторых метатитанатов двухвалентных металлов от квадрата разности ЭО: $(\chi_M - \chi_{Ti})^2$. Можно видеть, что она оказывается даже более сильной, чем ожидаемая линейная связь.

Если выбрать условно какой-то окисел сравнения, то по изменению значений ΔH_{OK} для реакций взаимодействия с ним других окислов можно построить сводный ряд изменения кислотно-основных свойств. Подобным образом поступил В. А. Киреев [31], избрав для характеристики основных свойств ΔG_{OK}^0 образования сульфатов, а для характеристики кислотных свойств — ΔG_{OK}^0 образования солей Na. Табл. VII.6 и VII.7 построены подобным образом, но вместо ΔG_{OK}^0 используются ΔH_{OK}^0 и все значения отнесены строго к эквивалентным количествам окислов сравнения.

Разумеется, эти ряды нельзя рассматривать как абсолютные. Например, используя ΔH_{OK}^0 гидроокисей, можно получить следующий ряд увеличения кислотных свойств окислов: Cs₂O — Rb₂O — K₂O — Na₂O — BaO — Li₂O — SrO — CaO — MgO — MnO — CdO — FeO — Ti₂O — BeO — PbO — NiO — ZnO — SnO₂ — Al₂O₃. По сравнению с рядом, намеченным в табл. VII.6, здесь несколько иное место занимает окись лития, а Ti₂O и PbO значительно смещены по направлению к концу ряда.

Т а б л и ц а VII.6

Ряд уменьшения основности окислов в порядке уменьшения ΔH_{OK}^0 сульфатов
(ккал-г-экв)

Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0
Cs ₂ O	169	MnO	68	Li ₂ O	106	Pr ₂ O ₃	69	UO ₂	52
Rb ₂ O	167	MgO	67	CaO	96	Sm ₂ O ₃	68	Mn ₂ O ₃	51
K ₂ O	162	CdO	66	Tl ₂ O	85	Ag ₂ O	68	Al ₂ O ₃	46
Na ₂ O	137	In ₂ O ₃	63	La ₂ O ₃	76	NiO	56	BeO	45
RaO	131	ThO ₂	62	ZrO ₂	75	CoO	52	Cu ₂ O	45
BaO	122	FeO	62	PbO	73	CuO	52	SnO ₂	30
SrO	110	Bi ₂ O ₃	56	Nd ₂ O ₃	70	HgO	52		

Т а б л и ц а VII.7

Ряд увеличения кислотности окислов в порядке увеличения ΔH_{OK}^0 солей натрия
(ккал/(г-экв))

Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0	Окисел	ΔH_{OK}^0
ZnO	2	H ₂ O	67	TeO ₂	78	V ₂ O ₅	(83)	SeO ₃	114
SnO ₂	23	Fe ₂ O ₃	68	UO ₃	80	SeO ₂	88	Br ₂ O ₇	—
CrO ₃	23	Al ₂ O ₃	71	B ₂ O ₃	81	CO ₂	88	SO ₃	119
WO ₃	39	TiO ₂	77	N ₂ O ₃	(81)	P ₂ O ₃	93	Cl ₂ O ₇	—
MoO ₃	41	SiO ₂	78	As ₂ O ₅	82	N ₂ O ₅	110		

Т а б л и ц а VII.8

Влияние температуры (в °К) на относительную кислотность CO₂, SiO₂ и TiO₂]

Соединение Са	- ΔG_{OK}^0 ккал/моль						
	298	500	600	700	800	900	1000
CaCO ₃	31,4	23,5	19,6	16,2	12,6	9,0	5,4
CaSiO ₃	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,2	21,2
CaTiO ₃	19,6	19,8	20,0	20,1	20,2	20,4	20,6

Следует также иметь в виду, что более точное описание было бы достигнуто при использовании значений свободных энергий образования, оценка которых лежит за пределами собственно кристаллоэнергетического подхода. Применение этого строго термодинамического метода позволило бы учесть влияние температуры на относительное положение окислов в рядах кислотности — основности. Если изменение температуры сравнительно слабо сказывается на порядке окислов, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, то относительное расположение газообразных и кристаллических окислов может очень существенно изменяться с изменением температуры. Табл. VII.8, заимствованная из работы [31], показывает, что газообразный окисел CO₂, который при низких температурах является более кислотным

чем SiO_2 и тем более TiO_2 , с повышением температуры переходит сначала на второе, а затем на третье место.

Правило относительного уменьшения кислотности с ростом температуры относится и к другим летучим окислам (SO_3 , N_2O_5 , H_2O и т. д.)

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, УПРАВЛЯЮЩИЕ СМЕЩЕНИЕМ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ

С точки зрения термодинамики, смещение обменной реакции типа (VII.8) описывается ее константой равновесия $K_p = \frac{[\text{MX}][\text{LY}]}{[\text{MY}][\text{LX}]}$, а последняя, в свою очередь, определяется свободной энергией реакции ΔG_p

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_p}{RT}.$$

При низких температурах $\Delta G_p \simeq \Delta H_p$ и, следовательно, направление реакции определяется в основном ее теплотой ΔH_p . Если теплота реакции (VII.8) отрицательна (реакция экзотермическая), то она смещена вправо и протекает самопроизвольно. Это приближение соответствует широко распространенному принципу Бертелло. Отступления от предсказаний, основанных на принципе Бертелло, можно ожидать при следующих условиях: 1) небольших величинах теплоты реакции ΔH_p ; 2) повышенных и высоких температурах.

Сохраняя некоторую осторожность в связи с этими замечаниями, обратимся к анализу происхождения различных энергетических паев в ΔH_p кислотно-основного взаимодействия, который позволит в дальнейшем перейти к формулировке теоретических правил, определяющих смещение равновесий этого класса. Итак, задача сводится к оценке теплоты реакции (VII.8)

$$\Delta H_p = \Delta H(\text{MX}) + \Delta H(\text{LY}) - \Delta H(\text{MY}) - \Delta H(\text{LX}). \quad (\text{VII.18})$$

Эта задача привлекала внимание многих исследователей в течение длительного времени. Вначале она решалась в рамках ионного приближения:

$$\Delta H_p = U(\text{MX}) + U(\text{LY}) - U(\text{MY}) - U(\text{LX}), \quad (\text{VII.19})$$

где U — энергия решетки. Используя уравнение Капустинского (I.38) для U , Б. В. Некрасов и Д. А. Бочвар в 1940 г. [32] объяснили направление обменных реакций в группе щелочных галогенидов. Они нашли в соответствии с опытом, что обменное равновесие типа



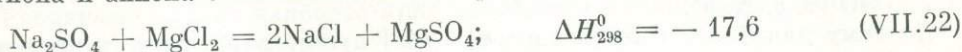
смещается в сторону образования соли с наибольшими (NaCl) и соли с наименьшими (LiF) по размерам ионами. Действительно, повторяя их выкладки, получим

$$\Delta H_p = -256z_M z_X m \left(\frac{1}{r_M + r_X} + \frac{1}{r_L + r_Y} - \frac{1}{r_M + r_Y} - \frac{1}{r_L + r_X} \right). \quad (\text{VII.21})$$

и ΔH_p оказывается отрицательной (реакция экзотермическая), если $r_M < r_L$ и $r_X < r_Y$. Этот результат соответствует тому выводу, который следует из принципа ЖМКО, так как наиболее жесткой кислотой в данном случае является меньший по размеру катион (Li^+), а наиболее жестким основанием — меньший по размеру анион (F^-). Опыт показывает, что приведенная в качестве примера обменная реакция (VII.20) кристаллических веществ сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, равным $-10,7$ ккал/моль при 298°C .

В 1948 г. В. С. Соболев [33] исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций с использованием уравнения Капустинского для раз-

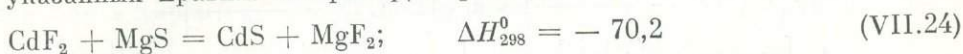
ных сочетаний радиусов и зарядов ионов и дал соответствующие правила. Аналогичные правила были указаны А. Ван Аркелем [34], а затем повторены Г. Рамбергом [35, 36]. В добавление к выводу Некрасова и Бочвара эти авторы заключают также, что в случае обменной реакции с участием разнозаряженных ионов в стабильной паре соединений оказывается соединение катиона и аниона с более высокими зарядами, например¹



или иона с более высоким зарядом и иона с меньшим радиусом, например

$$\text{CaCl}_2 + \text{NaF} = \text{CaF}_2 + \text{NaCl}; \quad \Delta H_{298}^0 = -64,6. \quad (\text{VII.23})$$

Однако авторы работ [33, 35] отметили, что при существенном отклонении от ионного типа связи в кристаллах (при значительных эффектах поляризации, по терминологии этих авторов) возникают многочисленные отклонения от указанных правил. Например, в реакции



в устойчивой паре оказывается соединение более высоковалентного аниона (S^{2-}) с более крупным катионом (Cd^{2+}), а не более мелким (Mg^{2+}), как требовало бы правило Соболева — Рамберга. Причина таких отклонений ясна — неточность уравнения энергии решетки и недостаточность ионной модели вообще, как было показано в главе I. В связи с этим В. В. Соболев сформулировал следующее эмпирическое правило: при сильной поляризации устойчивой является та пара, в которой более поляризуемый анион сочетается с более поляризующим катионом. В примере (VII.24) таким катионом является Cd^{2+} , а анионом S^{2-} . Обращаясь к табл. VII.1—VII.4, мы найдем также, что это дополнительное правило Соболева полностью совпадает с принципом ЖМКО, так как высоко поляризующийся анион (S^{2-}) — мягкое основание, а легко поляризуемый катион (Cd^{2+}) — мягкая кислота.

Тепловой эффект обменной реакции (VII.8), в которой участвуют соединения с промежуточными между ионным и ковалентным характеристиками химической связи, более правильно искать теоретически с помощью энергий атомизации E кристаллов:

$$\Delta H_p = E(\text{MX}) + E(\text{LY}) - E(\text{MY}) - E(\text{LX}). \quad (\text{VII.25})$$

Возможны различные варианты такого решения задачи. Наиболее простой и грубый из них заключается в использовании полинговского определения энергии связи (энергии атомизации кристалла) с помощью значений ЭО:

$$E(\text{MX}) = \frac{1}{2}(E_{\text{M}_2} + E_{\text{X}_2}) - 23,06(\chi_{\text{M}} - \chi_{\text{X}})^2. \quad (\text{VII.26})$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H_p &= -23[(\chi_{\text{M}} - \chi_{\text{X}})^2 + (\chi_{\text{L}} - \chi_{\text{Y}})^2 - (\chi_{\text{M}} - \chi_{\text{Y}})^2 - (\chi_{\text{L}} - \chi_{\text{X}})^2] = \\ &= -46(\chi_{\text{L}} - \chi_{\text{M}})(\chi_{\text{X}} - \chi_{\text{Y}}). \end{aligned} \quad (\text{VII.27})$$

Реакция (VII.8) экзотермическая ($\Delta H_p < 0$), если $\chi_{\text{M}} < \chi_{\text{L}}$ и $\chi_{\text{X}} > \chi_{\text{Y}}$, т. е. она сдвинута тогда в сторону образования наиболее ионного соединения MX (разность ЭО максимальна) и наиболее ковалентного соединения LY (разность ЭО минимальна). Этот вывод дает теоретическое обоснование эмпирическому правилу Соболева — Рамберга (так как LY , очевидно, соединение с максимальной поляризацией ионов), которое, следовательно, может быть названо также правилом максимальной полярности.

¹ Тепловые эффекты реакций здесь и далее выражены в ккал/моль.

Однако, как неоднократно отмечали [37—39], уравнение Полинга (VII.26) недостаточно точно, особенно для существенно ионных соединений. Поэтому, например для обменных реакций среди высокоионных щелочных галогенидов, предсказания на основе уравнения (VII.27) неверны и ионные правила действуют лучше. Обращаясь вновь к реакции (VII.20), видим, что в стабильных продуктах реакции действительно нет соединения с максимальной разностью ЭО (т. е. NaF).

Поэтому для более общего описания [40] нужно обратиться к энергии атомизации в форме (VI.57):

$$E = \varepsilon^2 U + \left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right) E_K = \varepsilon^2 \left(U - \frac{E_K}{2}\right) + E_K.$$

Используя для E_K обобщенный постулат Полинга (V.2), получаем для теплоты реакции обмена:

$$\begin{aligned} \Delta H_p = \varepsilon_{MX}^2 \left[U(MX) - \frac{E_K(MX)}{2} \right] + \varepsilon_{LY}^2 \left[U(LY) - \frac{E_K(LY)}{2} \right] - \\ - \varepsilon_{LX}^2 \left[U(LX) - \frac{E_K(LX)}{2} \right] - \varepsilon_{MY}^2 \left[U(MY) - \frac{E_K(MY)}{2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{VII.28})$$

Анализ этого уравнения удобно вести для следующих крайних случаев:

1) степени ионности связи всех участвующих в реакции соединений близки между собой:

$$\varepsilon_{MX} \simeq \varepsilon_{LY} \simeq \varepsilon_{LX} \simeq \varepsilon_{MY} \equiv \varepsilon;$$

2) межатомные расстояния близки, а степени ионности различны.

В первом случае уравнение (VII.28) переходит в уравнение

$$\Delta H_p / \varepsilon^2 \simeq U(MX) + U(LY) - U(LX) - U(MY), \quad (\text{VII.29})$$

правая часть которого совпадает с уравнением (VII.19) и, следовательно, при условии близости характеров связи участников реакции продолжают действовать ионные правила: а) если валентности катионов и анионов одинаковы, то в стабильной паре соединений оказываются соединения с наименьшим и наибольшим межатомными расстояниями (суммами радиусов ионов); б) если валентности катионов и анионов различны, а межатомные расстояния отличаются не очень значительно, то в стабильной паре оказывается соединение с максимальными валентностями как катиона, так и аниона.

Обращаясь ко второму крайнему случаю, допустим для простоты, что величины в квадратных скобках уравнения (VII.28) приблизительно одинаковы и, обозначив их U' , получим

$$\Delta H_p = U' (\varepsilon_{MX}^2 + \varepsilon_{LY}^2 - \varepsilon_{MY}^2 - \varepsilon_{LX}^2). \quad (\text{VII.30})$$

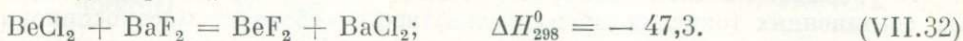
Очевидно, знак и величина ΔH_p в этом случае определяются соотношением степеней ионности. Как следует из теории ЭО (см. главу IV), степень ионности пропорциональна разности ЭО и, следовательно, $\varepsilon_{MX}^2 \sim (\chi_X - \chi_M)^2$ и т. д. Поэтому (VII.30) практически совпадает с уравнением (VII.27) и вновь ведет к правилу максимальной полярности. Точнее, если $\chi_M < \chi_L$ и $\chi_X > \chi_Y$, то выполняется неравенство

$$\varepsilon_{MX}^2 + \varepsilon_{LY}^2 - \varepsilon_{MY}^2 - \varepsilon_{LX}^2 > 0; \quad (\text{VII.31})$$

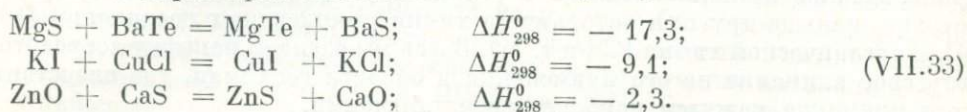
из которого очевидно, что $\Delta H_p < 0$, если образуются наиболее ионное (MX) и наиболее ковалентное (LY) соединения.

Если межатомные расстояния очень различны, то правило максимальной полярности (VII.30) недостаточно точно и действует другой энергетический эффект, который можно назвать размерным эффектом. Подобным образом мелкий Be^{2+} действует как более жесткая кислота, чем другие ионы щелочнозе-

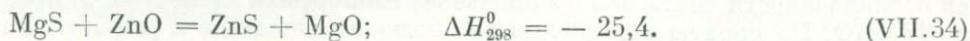
мельных металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), и устойчиво соединяется с мелкими анионами (F^- , O^{2-}), хотя более крупные катионы образовали бы с ними более ионные кристаллы (благодаря значительно меньшей ЭО). Пример такого равновесия дает реакция:



Размерный эффект наиболее ярко проявляется в пределах главных подгрупп периодической системы Менделеева, особенно в 1-й и 2-й группах, в которых изменение характера связи (увеличение ионности в аналогичных соединениях) проявляется гораздо слабее, чем увеличение размеров при переходе сверху вниз таблицы: сравните $r(\text{Li}^+) = 0,68$ и $r(\text{Cs}^+) = 1,65 \text{ \AA}$; $r(\text{Be}^{2+}) = 0,34$ и $r(\text{Ba}^{2+}) = 1,38 \text{ \AA}$. Однако при меньших различиях в размерах, чем в приведенных выше примерах, в действие вступает принцип максимальной полярности, по которому образуется стабильная пара соединений не с наибольшим различием в межатомных расстояниях, а с наибольшим различием в характерах химической связи. Примеры:



Заканчивая рассмотрение эффектов химической связи и размеров, сделаем следующее замечание: при равных или приблизительно равных размерах катионов M и L в реакции типа (VII.8) наиболее ионное соединение, как правило, образуемое меньшим по размерам анионом (например, F^- по сравнению с Br^- и I^- ; O^{2-} по сравнению с S^{2-} , Se^{2-} и т. д.) обладает одновременно и наименьшим межатомным расстоянием, что обуславливает действие обоих эффектов в одном направлении. Пример:



Это означает, что правило максимальной полярности является гораздо более общим, чем правило ионной модели, хотя ни то, ни другое не противоречат принципу ЖМКО.

Однако действием рассмотренных выше факторов (степень ионности химической связи, радиусы и заряды ионов), которые, безусловно, являются важнейшими, не ограничиваются движущие силы принципа ЖМКО. Хотя вопрос здесь и менее ясен, но есть основания предполагать, что ковалентный вклад E_K в энергию атомизации также должен стабилизировать взаимодействия малых по размеру частиц — кислоты и основания. Все эти факторы в совокупности ведут к тому, что в фундаменте принципа ЖМКО лежит тот выигрыш энергии, который происходит при образовании наиболее ионного соединения, или соединения с наименьшим межатомным расстоянием, т. е. в результате взаимодействия жесткой кислоты и жесткого основания.

Существуют, однако специфические силы, стабилизирующие взаимодействие мягкой кислоты и мягкого основания. Известно, например, что промежуточные и мягкие кислоты — катионы с недостроенными d -подоболочками и 18-электронными оболочками (см. табл. VII.1) являются хорошими акцепторами электронов на свои свободные орбитали, а мягкие основания — Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} и др. — хорошими донорами своих неподеленных пар электронов. Это приводит к образованию дополнительных донорно-акцепторных связей именно при соединении мягкой кислоты и мягкого основания.

Другой фактор — различная энергия стабилизации ионов переходных металлов в кристаллических полях не только различной симметрии (см. главу I), но и с различным химическим окружением. Напомним, что энергия стабилизации в октаэдрических и тетраэдрических кристаллических полях таких ионов, как Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{4+} и др., составляет величину до несколь-

ких десятков *ккал/г-ат*. Но для наших целей особый интерес представляет тот факт, что расщепление *d*-уровней, т. е. стабилизация в кристаллическом поле, больше в сульфидах и других халькогенидах, чем в окислах [41, 42]. На это указывают и такие минералогические наблюдения: Fe^{2+} в кислородных соединениях (окислах и силикатах) всегда образует высокоспиновые (парамагнитные) комплексы, а во многих сульфидах, например, пирите FeS_2 — низкоспиновые (диамагнитные). Этот эффект должен смягчать дополнительно некоторые из переходных элементов. Примеры кислотно-основных взаимодействий этого типа будут приведены ниже, при рассмотрении вопроса о родстве элементов к кислороду и сере.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА ЖМКО В ГЕОХИМИИ И МИНЕРАЛОГИИ

Использование принципа ЖМКО в различных областях химии было рассмотрено раньше другими авторами (в химии комплексных соединений [43, 44], в органической химии [45] и т. д.). Здесь мы сделаем попытку сосредоточить свое внимание на его применении в области геохимии, где следствия этого принципа кажутся наиболее впечатляющими.

Ограниченность числа минеральных видов

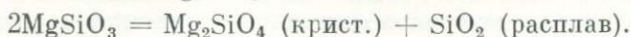
В составе земной коры обнаружено 90 химических элементов, возможное число сочетаний которых друг с другом по 2, по 3 и более — колоссально. Однако в природе встречено только 2000—2500 минеральных видов (не считая отдельных минеральных разновидностей). Основных причин столь резкой ограниченности числа минералов две: 1) изоморфизм элементов; 2) принцип ЖМКО. На первую причину часто обращали внимание и раньше. Она очень хорошо объясняет, почему, например, редкие Rb или Ga не образуют собственных минералов, рассеиваясь в виде изоморфных примесей в минералах более распространенных элементов-аналогов — K и Al соответственно.

Вторую причину гораздо меньше привлекали для объяснения факта ограниченности числа минералов. Поскольку огромная продолжительность геологического времени обеспечивает в конечном итоге близкое к равновесному течение химических реакций Земли, то устойчивыми сочетаниями оказываются только сочетания жестких кислот и жестких оснований, с одной стороны, и мягких кислот и мягких оснований — с другой, что весьма ограничивает общее их число за счет отсутствия промежуточных по характеру сочетаний. Все последующие разделы этой главы будут в той или иной степени детализациями этого основного положения.

Дифференциация пород земной коры. Возможный химический источник тепла Земли

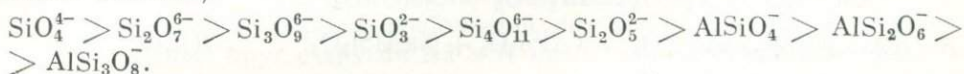
Общепринятым сейчас является представление, что в начале геологической истории Земли ее верхние оболочки были гомогенными по составу, который отвечал составу каменных метеоритов [46]. Затем, под действием разогрева в результате радиоактивного распада произошла дифференциация первичного вещества, которая привела к разделению внешней оболочки Земли на кору и мантию, а также к тому разнообразию пород земной коры, которое мы сейчас наблюдаем. Основным способом разделения первичного вещества после его частичного проплавления были, вероятно, различные варианты кристаллизационной дифференциации, например механизм зонной плавки [47—49].

Модельной реакцией дифференциации может служить инконгруэнтное плавление ортопироксена $MgSiO_3$ с образованием кристаллов более основного оливина Mg_2SiO_4 и богатого кислотным компонентом SiO_2 расплава:



В природных условиях в расплаве вместе с SiO_2 накапливаются щелочные элементы и Ca. Их взаимодействие с SiO_2 приводит к образованию многочисленных каркасных и слоистых силикатов и алюмосиликатов с анионами типа $[Si_4O_{10}]^{4-}$, $[AlSi_3O_8]^-$ и др. Принципиально таким путем идет главный процесс дифференциации вещества Земли на мантию ультраосновного состава (породы, богатые оливином, гранатом и т. д.) и кору с породами более кислого состава. Рассмотрим этот процесс с позиций общего принципа ЖМКО.

Существуют различные способы определения относительной силы (жесткости) гипотетических кремнекислородных кислот, или, что с точки зрения обобщенной концепции более правильно, порядка жесткости соответствующих анионов-оснований. Для этой цели могут быть использованы ионные потенциалы [50], теплоты образования анионов, доли на 1 катион (изокатионы) от теплот образования соединений с одним и тем же катионом и различными анионами — метод С. А. Щукарева [51]. Таким путем был надежно установлен следующий ряд уменьшения жесткости кремне- и алюмокремнекислородных анионов-оснований (увеличения силы соответствующей гипотетической кислоты):



Удобным и простым критерием относительного порядка жесткости этих анионов является отношение общего заряда к числу атомов кислорода: оно монотонно изменяется от -1 до $-1/8$ с уменьшением жесткости. Заметим, что в этом же ряду увеличивается размер аниона, приходящийся на единицу отрицательного заряда ¹.

Несколько более сложно положение с порядком жесткости кислот-катионов, которые вместе с O, Si, Al и Ti входят в десятку наиболее распространенных в природе элементов: $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$. Этот ряд можно характеризовать уменьшением ЭО (или потенциалов ионизации) с уменьшением жесткости, в соответствии с тождеством (VII.13), но по этим критериям Fe^{2+} должен был занимать в ряду первое место. Однако ионный потенциал z/r или ВЭК $z/2r$ ставят Fe^{2+} после Mg^{2+} в порядке уменьшения жесткости, так как радиус Fe^{2+} больше радиуса Mg^{2+} . Все указанные характеристики жесткости относятся скорее к свободным ионам, или ионам в газовой фазе, чем к ионам в кристалле. Поэтому более правильной характеристикой жесткости в конденсированных средах (в расплаве, растворе или кристаллическом веществе) является потенциал вида ze/r , как следует из (VII.17). С учетом того, что эффективный заряд ze (Fe^{2+}) в силикатном расплаве меньше, чем Mg^{2+} (ковалентность его связей несколько больше), его место в ряду жесткости находит дополнительное подтверждение.

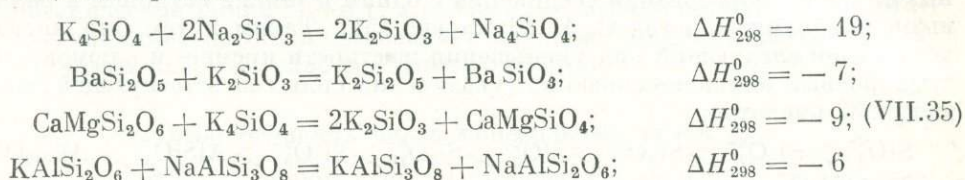
Самой характерной особенностью рядов жесткости катионов и анионов в природных силикатных системах является обратный ход изменения размеров и зарядов: чем больше размер иона, тем меньше его заряд. Иначе говоря, от начала к концу ряда (анионного или катионного) уменьшается доля заряда, приходящаяся на единицу размера. Поэтому в соответствии с разделом 4 этой главы наиболее крупные вклады в энергетический эффект обменных реакций в этих системах должны давать взаимодействия между высокочarged ионами и одновременно наименьшими по размерам ионами.

¹ Как и в случае катионов, увеличение заряда и уменьшение радиуса аниона увеличивает его жесткость.

В устойчивых ассоциациях с ними будут находиться соединения более крупных и (или) менее заряженных ионов. Нетрудно проверить, что это ведет, с одной стороны, к появлению наиболее ковалентных соединений (сочетаний аниона слабой кислоты и слабо электроположительного металла) и, с другой стороны, к наиболее ионным соединениям (сочетаниям аниона сильной кислоты и электроположительного металла). Таким образом, кислотно-основные взаимодействия в силикатных системах очень удобно рассматривать с точки зрения принципа максимальной полярности [52].

По этому принципу сравнительно высокозаряженные и мелкие Mg^{2+} и Fe^{2+} должны энергично взаимодействовать с наиболее высокозаряженным анионом ортокремневой кислоты SiO_4^{4-} , давая в результате связи $Me-O$ с существенной долей ковалентности; наоборот, более крупные и с низким зарядом Na^+ и K^+ должны вытесняться в минералы с наиболее конденсированными и крупными алюмосиликатными анионами, образуя существенно ионные связи $Me-O$.

Экзотермические тепловые эффекты таких реакций кислотно-основного обмена, как приведенные ниже:



хорошо подтверждают правило, по которому катион, стоящий впереди в ряду жесткости, выбирает себе в качестве партнера тот из двух анионов, который стоит также ближе к началу ряда. Подобные реакции моделируют широко идущий в природе и хорошо изученный процесс дифференциации магматических горных пород. Как известно, самым распространенным ортосиликатом является оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$ — соединение первых членов катионного и анионного рядов жесткости. Значительно более редки монтичеллит $CaMgSiO_4$ и ларнит Ca_2SiO_4 , в которых появляется следующая в ряду жесткости кислота — Ca^{2+} . Цепочечные силикаты с анионом SiO_5^{2-} начинают в возрастающих количествах включать в свой состав более крупные и более мягкие катионы: примерами являются пироксены диопсид $CaMgSi_2O_6$ и эгирин $NaFeSi_2O_6$. В катионном слое слюд, имеющих слоистый анион типа $Si_2O_5^{2-}$, постоянно присутствуют, наряду с Mg и Fe , крупные щелочные катионы K^+ и Na^+ . Наконец, алюмосиликаты с наиболее конденсированной анионной частью и каркасные по структурному типу почти полностью представлены полевыми шпатами — соединениями K , Na и Ca (крайние члены изоморфных рядов ортоклаз $KAlSi_3O_8$, альбит $NaAlSi_3O_8$, анортит $CaAl_2Si_2O_8$).

Правила кислотно-основного взаимодействия позволяют проанализировать и более тонкие детали равновесного распределения элементов в процессах кристаллизации силикатных систем. Это относится, в частности, к распределению изоморфных пар элементов между сосуществующими минеральными фазами. Наиболее ковалентная связь $Me-O$ для рассмотренных выше распространенных катионов осуществляется в фаялите Fe_2SiO_4 . Поэтому в равновесном распределении Mg и Fe между сосуществующими оливином $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и пироксеном (гиперстеном) $(Mg, Fe)SiO_3$ первый должен быть богаче железом в соответствии с направлением реакции обмена



Как показывают термодинамические расчеты, экспериментальные данные и анализы горных пород, это действительно имеет место, по крайней

мере, до области составов, очень богатых магнием [53, 54]. Подобным образом следовало бы ожидать относительного увеличения магнезиальности в расположенном по порядку кристаллизации ряду магнезиально-железных минералов (ряду Боуэна): островные ортосиликаты (оливин $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$) — цепочечные метасиликаты (пироксен $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$) — ленточные метасиликаты (амфибол $(\text{Mg, Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$) — слоистые алюмосиликаты, слюды и хлориты (биотит $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Это действительно во многих случаях соответствует наблюдениям, но положение осложняется появлением гидроксила в составе многих из этих минералов (амфиболы, слюды, хлориты). Выше было отмечено, что появление гидроксила как бы понижает место аниона в ряду жесткости, т. е. увеличивает силу соответствующей гипотетической кислоты. Однако, как отмечалось в разделе 3, кислотность радикала с этим легко летучим компонентом должна очень сильно зависеть от температуры, причем с повышением температуры она существенно уменьшается. Взаимодействие катиона с таким радикалом при повышении температуры становится менее энергичным, что соответствует как бы увеличению ковалентности связи.

Этот процесс должен приводить к перераспределению железа из безводных в водосодержащие минералы с повышением температуры. Такое поведение Fe было установлено Л. Л. Перчуком [54] на большом эмпирическом материале. Мы видим теперь, что кислотно-основная концепция в состоянии дать этому факту вполне последовательное объяснение.

В группе алюмосиликатов наибольший интерес представляет распределение изоморфных друг с другом Na и K между сосуществующими фазами. K^+ , находящийся в самом конце ряда катионов, должен, по установленным выше правилам, тяготеть к взаимодействию с последним в ряду анионов алюмосиликатным радикалом $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$. Действительно, в сосуществующих друг с другом парах минералов нефелин $(\text{K, Na})\text{AlSiO}_4$ — щелочной полевой шпат $(\text{Na, K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ отношение K : Na в последнем всегда существенно выше [55].

Крайним случаем кристаллизационной дифференциации вещества в Земной коре является образование так называемых щелочных пород, т. е. пород, очень обогащенных Na, K и некоторыми другими элементами. Характерно одновременное повышение в них концентрации галогенов F и Cl, которые дают со щелочными металлами высокоионные соединения, стабилизирующиеся по правилу максимальной полярности.

Заметим, что реакции типа (VII.35), приводящие к описанному выше распределению основных элементов по минеральным фазам и породам в целом, имеют экзотермический характер. Следовательно, в целом экзотермическим является грандиозный процесс дифференциации вещества Земли, идущий в течение геологического времени. Это означает, что такие процессы могут служить дополнительным источником внутреннего тепла Земли, наряду с радиоактивным распадом и гравитационной энергией. Более точно определить долю этого тепла в общем тепловом балансе Земли сейчас затруднительно, так как неизвестны тепловые эффекты наиболее важных реакций кислотно-основного равновесия, идущих в природе.

Распространенные минералы как стабильные (с точки зрения принципа ЖМКО) сочетания кислот и оснований

Рассмотрим с той же общей точки зрения кислотно-основную природу наиболее распространенных в Земной коре минералов. Начнем с основного класса минералов — силикатов. Г. Рамберг [56] еще в 1954 г. отметил, что катионы с очень высокими ионными потенциалами, т. е. очень жесткие кислоты (C^{4+} , $z/r = 26$; V^{3+} , $z/r = 15$; Ti^{4+} , $z/r = 6,25$), вообще силикатов не образуют.

Несколько более мягкие кислоты Be^{2+} ($z/r = 5,88$), Al^{3+} (5,26), Zr^{4+} (4,60) и Th^{4+} (3,64) дают только одно соединение — ортосиликат типа циркона ZrSiO_4 . Промежуточные кислоты Sc^{3+} (3,61) и Y^{3+} (2,83) образуют с диортогруппой $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ минералы типа тортвейтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Но уже Mg^{2+} (2,65), Fe^{2+} (2,50) и Ca^{2+} (1,89), кроме ортосиликатов, образуют и метасиликаты (пример — энстатит MgSiO_3), а для более мягких Ba^{2+} (1,40) Li^+ (1,28) и Na^+ (1,02) известны еще дисиликаты типа минерала санборнита BaSi_2O_5 и, наконец, самые мягкие K^+ , Na^+ и Cs^+ (0,61) прибавляют к этому набору соединений также тетрасиликаты состава $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Именно этим объясняется тот факт, что из кислых расплавов, богатых SiO_2 , кристаллизуются, наряду с каркасными алюмосиликатами Na, K и Ca, такие минералы, как циркон ZrSiO_4 , торит ThSiO_4 , фенакит Be_2SiO_4 , эвклаз $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$, содержащие в своих структурах изолированный ортосиликатный анион SiO_4^{4-} , типичный для бедных SiO_2 основных пород. Значительно более жесткий, чем K^+ и Na^+ , катион Li^+ уже не способен образовать полевого шпата типа альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ или ортоклаза KAlSi_3O_8 , а соединяется с более жестким основанием $\text{AlSi}_2\text{O}_6^-$ (минерал сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). В. В. Щербина отметил недавно [57], что появление в составе силикатов отдельных ионов гидроксила, фтора и кислорода можно рассматривать как «смягчение» соответствующих ионных радикалов: $(\text{MgOH})^+$, $(\text{AlOH})^{2+}$, AlF^{2+} . Действительно, например, ионные потенциалы этих радикалов существенно ниже, чем у исходных катионов, так как при меньшем заряде они обладают значительно большими размерами. С помощью гидроксила относительно жесткий Mg^{2+} образует слоистую структуру талька $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, а Al^{3+} — островную структуру топаза — $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$.

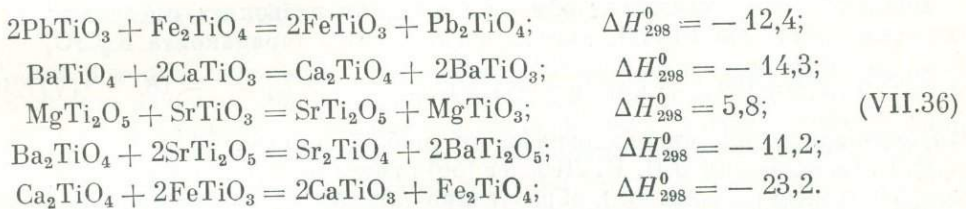
Увеличение мягкости катионов в ряду $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ хорошо видно из следующего сопоставления наиболее типичных силикатов этих элементов: форстерит Mg_2SiO_4 — волластонит $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — санборнит $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, в которых последовательно увеличивается конденсация анионного радикала. Другой пример, также принадлежащий В. В. Щербине [58], ярко подчеркивает указанную закономерность. В ряду ортосиликатов щелочноземельных металлов Ba_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 — Be_2SiO_4 первое соединение в природе неизвестно (хотя легко может быть получено искусственным путем), второе, ларнит, — редко, третье, форстерит, — весьма обычно, но не встречается в ассоциации с кварцем SiO_2 (т. е. взаимодействует с ним с образованием метасиликата), а последнее, фенакит, — устойчиво даже в присутствии кварца. Таким образом, наиболее стабильное соединение в этом ряду — соединение наиболее жесткой кислоты Be^{2+} и жесткого основания SiO_4^{4-} . Существенно иметь в виду, что эта стабильность противоположна ходу теплот образования минералов из окислов (ккал на 1 атом металла): 32, 16, 8 и 6 соответственно. Таким образом, происхождение этой устойчивости обязано тому, что все щелочноземельные металлы, кроме Be, вытесняются при избытке SiO_2 из ортосиликатов в силикаты других типов, образование которых связано с еще большими тепловыми эффектами (в тех же единицах): BaSiO_3 — 38, BaSi_2O_5 — 41, $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ — 42, CaSiO_3 — 21, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ — 18, MgSiO_3 — 9. Другими словами, природа этой стабильности полностью соответствует принципу ЖМКО.

Подобное же действие принципа ЖМКО обнаруживается при внимательном анализе и в других группах соединений. Так, В. С. Урусов и В. В. Щербина [59] рассмотрели поведение титанатов с этих позиций. В табл. VII.9 приведены соединения, которые образуются в системах TiO_2 — Mn_nO_m , в порядке увеличения кислотности катиона M^{m+} . Аналогично тому как было отмечено для группы силикатов, число соединений уменьшается с ростом жесткости катиона. В этом же направлении уменьшается степень конденсации титаноокислородных анионов.

Т а б л и ц а VII.9
Соединения в системах $TiO_2 - M_nO_m$

M^{m+}	Образующиеся соединения
Na^+	$Na_2TiO_3, Na_2Ti_2O_5, Na_2Ti_3O_7, Na_3Ti_5O_{14}$
Ba^{2+}	$Ba_2TiO_4, BaTiO_3, BaTi_2O_5, BaTi_3O_7, BaTi_4O_9$
Ca^{2+}	$Ca_3Ti_2O_7, Ca_4Ti_3O_{10}, CaTiO_3$
Mg^{2+}	$Mg_2TiO_4, MgTiO_3, MgTi_2O_5$
Mn^{2+}	$Mn_2TiO_4, MnTiO_3$
Fe^{2+}	$Fe_2TiO_4, FeTiO_3, FeTi_2O_5$
Co^{2+}	$Co_2TiO_4, CoTiO_3, CoTi_2O_5$
Pb^{2+}	$Pb_2TiO_4, PbTiO_3$
Zn^{2+}	$Zn_2TiO_4, ZnTiO_3$
Fe^{3+}	Fe_2TiO_5
Al^{3+}	Al_2TiO_5
Hf^{4+}	$HfTiO_4$
Zr^{4+}	$ZrTiO_4$

Следующие примеры обменных реакций среди титанатов подтверждают применимость основного принципа ЖМКО:



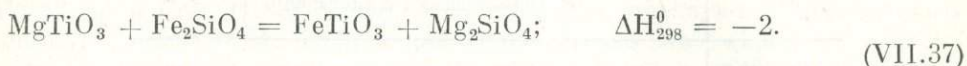
Во всех примерах (VII.36) устойчивая пара соединений представляет собой сочетания более жесткого основания — аниона и более жесткой кислоты — катиона и более мягкого основания и более мягкого катиона. Первое соединение одновременно наиболее ковалентное, а второе — наиболее ионное, которое характеризуется всегда и более конденсированным анионом (правило максимальной полярности).

Эта стабилизация лишь некоторых сочетаний минералов приводит к весьма обычному для природных условий преобладанию немногих определенных титанатов. Так, если среди метатитанатов наиболее распространен ильменит $FeTiO_3$ и встречаются гейкилит $MgTiO_3$ и пирофанит $MnTiO_3$, то уже наряду с перовскитом $CaTiO_3$ в природе весьма распространен и титаносиликат сфен $CaTiSiO_5$ (вместо $CaTi_2O_5$ из-за большого избытка SiO_2). Титанаты Ba и Na в природе не встречаются, тогда как титаносиликаты их — бенитоит $BaTiSi_3O_9$ и рамзаит $Na_2Ti_2Si_2O_5$ — характеризуются более конденсированной анионной частью, чем сфен.

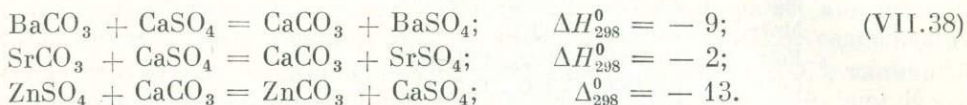
Факт общности в природе перовскита $CaTiO_3$, наряду с волластонитом $CaSiO_3$, указывает на близость основных свойств метатитанатного TiO_3^{2-} и метасиликатного SiO_3^{2-} анионов.

¹ Минералы изерит $FeTi_2O_5$ и карутит $MgTi_2O_5$ относятся к редким.

Табл. VII.8 указывает на несколько большую кислотность SiO_2 , чем TiO_2 . Это подтверждается также распространенностью ассоциаций ильменита FeTiO_3 и форстерита Mg_2SiO_4 вместо гейкилита MgTiO_3 и фаялита Fe_2SiO_4 , в соответствии с реакцией

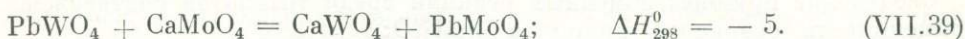


Целый ряд устойчивых парагенезисов минералов (кальцит CaCO_3 — барит BaSO_4 , кальцит — целестин SrSO_4 , ангидрит CaSO_4 — смитсонит ZnCO_3) отвечает принципу ЖМКО:

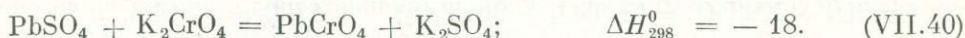


Здесь по правилу максимальной полярности справа, в устойчивой паре, наиболее ионное и наиболее ковалентное соединения.

Подобным образом на большую устойчивость пары шеелит CaWO_4 и вульфенит PbMoO_4 по сравнению с повеллитом CaMoO_4 и штольцитом PbWO_4 и, следовательно, меньшую жесткость MoO_4^{2-} (большую основность этого аниона, меньшую силу соответствующей кислоты) по сравнению с WO_4^{2-} указывает реакция

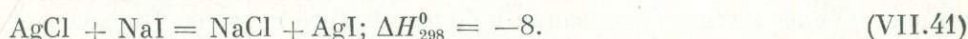


Большой тепловой эффект обменной реакции позволяет предсказать образование крокоита PbCrO_4 вместо очень редкого таранакоита K_2CrO_4 :



Это подтверждается минералогическими наблюдениями.

В. С. Соболев [60] и В. И. Лебедев [58] отмечали, что в природе элементы подгруппы меди (Cu , Ag , Au), образующие катионы — мягкие кислоты, охотно соединяются с такими мягкими основаниями, как Br^- , I^- , реже с Cl^- и никогда с очень жестким F^- , который целиком связан с более электроотрицательными элементами. Приведем пример такого рода обменной реакции



В дополнение к (VII.41) можно заметить, что Na^+ и K^+ образуют широко распространенные в соляных месторождениях галит NaCl и сильвин KCl .

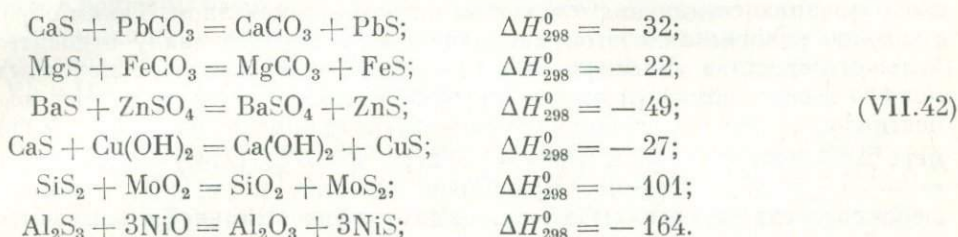
В ряде случаев минералогические наблюдения позволяют сделать ряд выводов для решения обратной задачи — о порядке жесткости кислотных радикалов. Так, обычная ассоциация: полевой шпат $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$ — апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — роговая обманка $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, в которой последовательно увеличивается средняя жесткость катионов, показывает, что ортофосфорный ион PO_4^{3-} — более жесткое основание, чем ленточный силикатный анион $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$.

Сродство элементов к кислороду и сере

Наиболее характерным проявлением принципа ЖМКО в химии Земли является чрезвычайно определенное разделение металлических элементов на две группы по отношению к кислороду и кислородным анионам, с одной стороны, и к сере и другим халькогенам, с другой стороны. А. Е. Ферсман высказывал точку зрения, что халькофильные элементы дают «более прочные

и более экзотермические постройки с S, Se, As, чем с кислородом» [16], однако это находится в противоречии с тем, что теплоты образования сульфидов халькофильных элементов всегда по абсолютной величине меньше (в среднем почти в два раза), чем соответствующих окислов. Энергии решеток сульфидов также на 10—20% меньше, чем окислов соответствующих элементов, так как радиус S²⁻ значительно (на 0,4 Å) больше, чем радиус O²⁻. По той же причине энергии решетки селенидов и теллуридов еще меньше, чем сульфидов и тем более окислов. В. И. Лебедев [58] справедливо подчеркнул, что литофилы, т. е. элементы, склонные давать кислородные соединения, образуют в них существенно ионные связи (он назвал их ионообразователями), а халькофилы же с серой — существенно ковалентные соединения (он назвал их связеобразователями). Однако это указание само по себе еще не является объяснением резкого разделения элементов на две указанные группы.

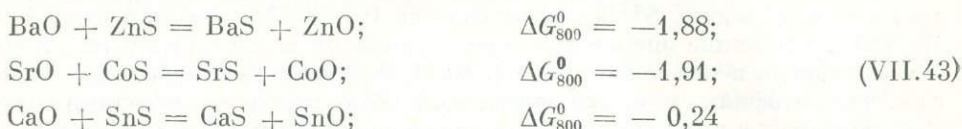
Единственное объяснение [40] этого процесса разделения элементов по кислородным и сульфидным соединениям заключается в смещении равновесия обменных реакций типа:



Эти реакции смещаются по правилу максимальной полярности, т. е. образуется наиболее ионное соединение — кислородное соединение элемента-литофила и наиболее ковалентное соединение — сульфид элемента-халькофила. Как уже было показано, это направление обмена обусловлено прежде всего большой энергией взаимодействия жесткой кислоты — катиона-литофила и жесткого основания — O²⁻ (а также F⁻, OH⁻ и анионов кислородных кислот), т. е. быстрым ростом энергии взаимодействия с увеличением степени ионности химической связи (и уменьшением межатомных расстояний). Напомним также, что имеются специфические факторы относительной стабилизации взаимодействия мягкой кислоты и мягкого основания, т. е. наиболее ковалентного соединения — сульфида халькофила, которые сводятся к благоприятным возможностям для дополнительного донорно-акцепторного (дативного) связывания и стабилизации переходных элементов в кристаллическом поле. А. А. Маракушев и Н. И. Безмен [61] изучили термодинамику окисно-сульфидных обменных равновесий (вычислили свободную энергию реакций окислов и сульфидов при различных температурах) и установили следующий ряд четырехвалентных металлов по убыванию сродства к сере относительно сродства к кислороду: Pt — Ru — Ir — Os — Mo — Re — W — Sn — Ti — Si.

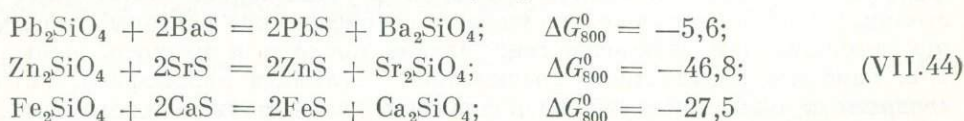
Крайние положения в этом ряду занимают, с одной стороны, Pt, кислородные соединения которой в природе не образуются, с другой стороны — кремний, природные сульфиды которого неизвестны. Для трехвалентных металлов подобный ряд выглядит следующим образом: Ir — Bi — In — Sb — La — Al — В. Элементы правой части ряда (В, Al) встречаются в природе только в виде окислов, тогда как металлы левой части ряда образуют только сульфиды (In, Bi). Для двухвалентных металлов установлен ряд: Pt — Hg — Cu — Cd — Pb — Ir — Ва — Zn — Ni — Sr — Co — Fe — Ca — Sn — Mn — Mg — Ti — Be. Эти двухвалентные металлы по их кристаллохимическому значению подразделяются на щелочноземельные (Be, Mg,

Ca, Sr, Ba) и рудные (халькофильные) металлы: металлы первого переходного периода (Cu, Zn, Ti, Mn, Fe, Co, Ni), тяжелые металлы (Ag, Cd, Au, Hg) и тяжелые металлы четвертой группы (Sn, Pb). В этой группе особенно интересны взаимоотношения крупных щелочноземельных и рудных металлов. В равновесиях простых окислов и сульфидов ¹



в более устойчивой ассоциации оказываются сульфид щелочноземельного металла и окисел халькофильного металла. В противоречии с правилом максимальной полярности, ассоциация наиболее ионного соединения, окисла щелочноземельного металла, и наиболее ковалентного, сульфида халькофила, оказывается неустойчивой. Это происходит из-за большого размера щелочноземельного металла относительно халькофила ($r(\text{Ba}^{2+}) - r(\text{Zn}^{2+}) = 0,6 \text{ \AA}$, например) и стремления меньшего по размеру, чем сера, кислорода к образованию соединения с меньшим по размеру металлом. Таким образом, смещение равновесия в этом направлении происходит ввиду относительно большого сродства халькофилов к кислороду, а не крупных щелочных земель — к сере, как считают авторы [61]. Это можно легко проверить по разностям энтальпий образования соответствующих окислов и сульфидов: например, $\Delta H_{298}^0(\text{BaO}) - \Delta H_{298}^0(\text{BaS}) = -27,4$, а $\Delta H_{298}^0(\text{ZnO}) - \Delta H_{298}^0(\text{ZnS}) = -34,7$ и т. д. Поэтому правильно говорить не о том, что крупные щелочноземельные металлы вытесняют из сульфидов халькофильные металлы, а наоборот, халькофильные элементы вытесняют из простых окислов крупные щелочноземельные металлы (размерный эффект смещения кислотно-основных равновесий).

В природе, однако, обычны сульфиды Co, Zn, Sn и других халькофилов, но никогда не встречаются сульфиды Ba и Sr, а сульфид Ca (ольдгамит) встречается очень редко в метеоритах. А. А. Маракушев и Н. И. Безмен [61] дали, на наш взгляд, единственное правильное объяснение этому факту. Дело в том, что щелочноземельные металлы легко образуют соли кислородных кислот. Их обменные взаимодействия с сульфидами

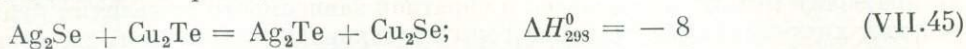


приводят к устойчивой ассоциации, которая отвечает правилу максимальной полярности — кислородному соединению щелочноземельного металла и сульфиду рудного. Это объясняется тем, что радиус кислородного аниона, в данном случае SiO_4^{4-} , значительно больше, чем O^{2-} , и даже S^{2-} (2,40 Å по сравнению с 1,36 и 1,82 Å соответственно), и поэтому оба эффекта, рассмотренные в разделе 3, — эффект максимальной полярности и эффект размера — действуют в одном направлении. С учетом этого обстоятельства ряд понижения относительного сродства одновалентных металлов к сере следующий: Cu — Li — Na — K.

Дополнительную информацию о рядах сродства металлов к сере можно получить из рассмотрения обменных взаимодействий внутри группы халькогенидов, т. е. сульфидов, селенидов, теллуридов, арсенидов, антимонидов и т. д. Это было сделано в подробном анализе парагенетических ассоциаций

¹ Здесь используются свободные энергии реакций обмена, так как тепловые эффекты малы.

соответствующих минералов В. В. Щербиной [62], затем Г. Р. Колониным [63] с применением термодинамических расчетов и эмпирического правила полярности В. С. Соболева и, наконец, В. С. Урусовым [40] на теоретических основаниях, развиваемых в этой главе. В этих работах было показано, что многочисленные реакции типа

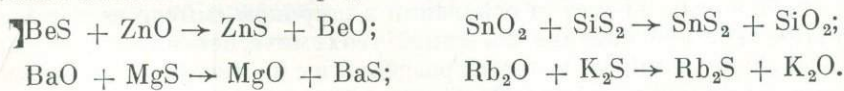


приводят к определенным устойчивым сочетаниям минералов. Из теллуридов, например, наиболее устойчивы и наиболее распространены теллуриды золота и серебра и теллурид висмута. Характерно отсутствие в природе сернистых и мышьяковистых минералов золота. Понижение сродства металлов к Те и повышение к S идет в следующем порядке: Au — Ag — Hg — Bi — Ni — Pb — Cu. Как нетрудно видеть, этот ряд соответствует предпочтительному образованию, с одной стороны, наиболее ковалентных (теллуриды Au), с другой — наименее ковалентных (сульфиды Cu) соединений, что подчиняется правилу максимальной полярности. Заметим также, что в этом ряду в общем несколько уменьшаются размеры атомов металлов, что вместе с большим размером Те, чем S, приводит к действию размерного фактора в том же направлении. Среди селенидов наблюдается аналогичная картина: наиболее распространенным является селенид Ag, тогда как селениды Ni, Pb и Hg образуются, по В. В. Щербине, когда все серебро уже связано с селеном.

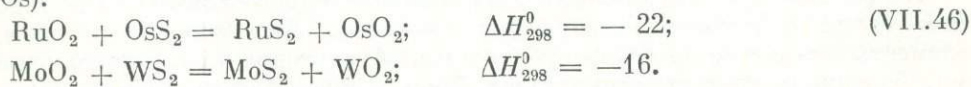
Окончательный, сводный ряд понижения относительного сродства к сере: $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Ag}^{\text{I}} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Ir}^{\text{IV}} - \text{Hg}^{\text{II}} - \text{Ir}^{\text{III}} - \text{Tl}^{\text{I}} - \text{Cu}^{\text{I}} - \text{Mo}^{\text{IV}} - \text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd} - \text{Pb}^{\text{II}} - \text{Ir}^{\text{II}} - \text{Bi}^{\text{III}} - \text{Zn} - \text{Re}^{\text{IV}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{II}} - \text{In}^{\text{III}} - \text{Sb}^{\text{III}} - \text{Sn}^{\text{II}} - \text{Ba} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Mg} - \text{Li} - \text{Tl}^{\text{II}} - \text{Na} - \text{Ti}^{\text{IV}} - \text{Al}^{\text{III}} - \text{B}^{\text{III}} - \text{Si}^{\text{IV}} - \text{K} - \text{Be}$ [61].

В этом ряду сульфид каждого металла устойчив с окислами всех последующих металлов ($\text{CuS} + \text{PbO}$, $\text{SnS} + \text{MgO}$ и т. д.). Металлы начала ряда (до Sb^{III} и Sn^{II} включительно) встречаются в природе обычно в виде халькогенидов, все последующие — исключительно в кислородных соединениях.

В соответствии с действием эффекта размера (раздел 3) относительное сродство металлов к сере по подгруппам периодической системы с увеличением атомного веса (увеличением размера) возрастает (сродство к кислороду уменьшается). В обменных реакциях устойчива ассоциация соединений серы с тяжелым металлом и кислорода с более легким металлом:



Часть из этих равновесий (примерами являются первые две реакции) соответствуют одновременно принципу максимальной полярности и размерному эффекту, а часть (примеры — последние две реакции) — только размерному эффекту. Сформулированное выше правило, которое можно назвать правилом преимущественной ассоциации тяжелого атома с тяжелым, а легкого — с легким, как обычно, выполняется строго только для первых двух групп периодической системы элементов. Для пар Ru — Os и Mo — W установлены обратные соотношения, т. е. относительное сродство к сере у более легких металлов (Mo и Ru) в данном случае больше, чем у тяжелых (W и Os):



Это связано с так называемым лантанидным сжатием, благодаря которому размеры более тяжелых атомов почти такие же, как и их более легких

аналогов: параметр решетки $a(\text{OsS}_2) = 5,61 \text{ \AA}$, $a(\text{RuS}_2) = 5,59 \text{ \AA}$ (тип пирита).

Чем больше поля устойчивости сульфидов и окислов металлов, тем, очевидно, труднее получить или встретить их в природе в самородном состоянии. Как показали А. А. Маракушев и Н. И. Безмен [61], размеры полей устойчивости металлов находятся в обратной зависимости от величин произведений химических потенциалов серы и кислорода, отвечающих их равновесиям при данной температуре с окислами $(pM + \frac{q}{2} \text{O}_2 = M_p \text{O}_q)$ и сульфидами $(kM + \frac{l}{2} \text{S}_2 = M_k \text{S}_l)$: например, при 298°K $(\mu_{\text{O}_2} \mu_{\text{S}_2})_{\text{Pt}} = 739$, $(\mu_{\text{O}_2} \mu_{\text{S}_2})_{\text{Ir}} = 1559$, $(\mu_{\text{O}_2} \mu_{\text{S}_2})_{\text{Mo}} = 12\,919$ и т. д. Поле самородной платины (а также серебра) оказывается наиболее крупным, и его размер принимается в дальнейшем за 1. Показатели самородности других металлов определяются относительно Pt:

$$N_M = \frac{(\mu_{\text{O}_2} \cdot \mu_{\text{S}_2})_{\text{Pt}}}{(\mu_{\text{O}_2} \cdot \mu_{\text{S}_2})_M} = \frac{739}{(\mu_{\text{O}_2} \cdot \mu_{\text{S}_2})_M} \quad (\text{VII.47})$$

Например для Mo получается очень низкий показатель самородности 0,057, что практически исключает вероятность его образования в природе в самородном состоянии. Можно определить также ряды самородности; скажем, для четырехвалентных металлов он выглядит следующим образом: Pt (1,00) — Ir (0,47) — Os (0,35) — Ru (0,32) — Re (0,16) — Sn (0,10) — W (0,09) — Mo (0,06) — Si (0,05) — Ti (0,05). Нахождение металлов в самородном состоянии определяется условием $N > 0,1$ (обычны самородные Pt, Ir, Os, редко встречается Sn, но W, Mo, Ti и Si в самородном состоянии неизвестны). Высокими N среди металлов с другими валентностями обладают Ag^{I} (3,79), Hg^{II} (0,61), Ir^{III} (0,50), Cu^{II} (0,28), Bi^{III} (0,23), Cu^{I} (0,17), Sb^{III} (0,16). Эти элементы, действительно, довольно часто встречаются в природе в самородном виде. Серебро характеризуется значительно более высоким значением N , чем платина, что соответствует его широкой распространенности.

6. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Концепция обобщенных кислот и оснований в широком смысле дает достаточное теоретическое обоснование известной геохимической классификации элементов В. М. Гольдшмидта, который разделил их на литофилы (обладающие сродством к кислороду и составляющие основу силикатных и окисных минералов), халькофилы (обладающие сродством к сере и ее аналогам) и сидерофилы (элементы, склонные к обособлению в виде самородных металлов, накапливающиеся, в частности, в ядре Земли). Это деление лежит в основе различных геохимических форм периодической таблицы Д. И. Менделеева, предложенных в разное время Г. Вашингтоном, П. Ниггли, В. М. Гольдшмидтом, А. Е. Ферсманом, Г. Шнейдерхеном, А. Н. Заварицким. На рис. 78 приводится геохимическая таблица элементов Гольдшмидта, на которой показаны поля отдельных групп элементов (в редакции А. П. Виноградова [64]).

Известно также, что элементы этих основных групп отличаются по строению своих валентных электронных оболочек. Литофилы — это обычно элементы с s - и p -валентными орбиталями, образующие ионы с заполненными оболочками типа инертных газов. Халькофилы, как правило, — элементы, образующие ионы с 18-электронной оболочкой (так называемого типа купро). Типичные сидерофилы — это элементы с недостроенной d -оболоч-

3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92												
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

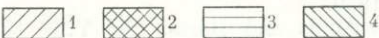


Рис. 78. Геохимическая форма периодической системы элементов
1 — литофилы; 2 — халькофилы; 3 — сидерофилы; 4 — атмофилы

кой (переходные металлы). Теперь мы можем дополнить эту классификацию также кислотно-основными характеристиками соответствующих групп элементов: сравнение геохимической периодической системы (см. рис. 78) с табл. VII.1 и VII.2 показывает, что элементы-литофилы образуют ионы, относящиеся к классу *a* (жесткие кислоты Льюиса) и склонные поэтому ассоциироваться с жесткими основаниями (F^- , O^{2-} , OH^- и различные оксианионы); наоборот, халькофилы образуют катионы группы *b* (мягкие кислоты), склонные соединяться с мягкими основаниями (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , I^- и т. д.). Сидерофилы же относятся к элементам, ионы которых обладают промежуточными жесткостями. Именно по этой причине основные массы этих элементов не выдерживают, в результате действия принципа максимальной полярности, конкуренции за анионных партнеров с более жесткими (литофилами) и более мягкими (халькофилами) кислотами и обособляются в отдельную оболочку Земли. Эти же элементы обладают и наиболее высокими показателями самородности, по критерию А. А. Маракушева [61].

Итак, в объяснении основных черт химического строения Земли (состава ее оболочек) и деталей состава отдельных оболочек (например, земной коры) почетное место принадлежит принципу ЖМКО.

ВЫВОДЫ

1. Теория обобщенных кислот и оснований Льюиса — Усановича создает единую основу для анализа различных химических взаимодействий, в частности, представляющих особый интерес для кристаллохимии и геохимии.

2. Полезный путь использования этой концепции дает эмпирический принцип ЖМКО, по которому жесткие кислоты стремятся объединиться с жесткими же основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. В большинстве случаев это соответствует образованию стабильных сочетаний наиболее ионных и наиболее ковалентных соединений (принцип максимальной полярности, определяющий направление реакций обмена).

3. В настоящее время созданы теоретические (квантовохимические) основы количественной характеристики кислотно-основных свойств, а также

объяснены с энергетических позиций основные правила кислотно-основного обмена, включая принцип ЖМКО.

4. Принцип ЖМКО играет исключительно важную роль в химии Земли, обуславливая сродство одних элементов к кислороду, других — к сере, стремление третьих к самородному состоянию и определяя тем самым химический состав оболочек Земли. В пределах земной коры этот принцип обеспечивает существование сравнительно немногих (и вполне определенных с точки зрения этого принципа) минеральных ассоциаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Штенштейн. Теория кислот и оснований. Госхимиздат. М.—Л., 1949.
2. В. Людер, С. Циффанти. Электронная теория кислот и оснований. ИЛ, М.—Л., 1950.
3. R. P. Bell. *Acids and Bases*, N. Y., 1952.
4. М. И. Усанович. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1970.
5. С. А. Vanderwerf. *Acids, bases and the chemistry of the covalent bond*, N.Y., 1961.
6. К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. М., изд-во «Химия», 1971.
7. J. N. Brönsted. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1923, 42, 748.
8. G. N. Lewis. *Valence and the structure of atoms and molecules*. N. Y., 1923.
9. N. V. Sidgwick. *The electronic theory of valency*. Oxford, 1929.
10. G. N. Lewis, J. Frankl. *Inst.*, 1938, 226, 292.
11. М. И. Усанович. Ж. общ. хим., 1939, 9, 192.
12. В. С. Урусов. *Геохимия*, 1966, № 10, 1186.
13. G. N. Cartledge. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 2871.
14. В. К. Семенченко. *Усп. химии*, 1949, 3, 710.
15. В. М. Гольдшмидт. *Основные идеи геохимии*, вып. 1. М., Госхимиздат, 1933.
16. А. Е. Ферсман. *Геохимия*. Т. 3. М.—Л., Химтеоретиздат, 1937.
17. А. Ф. Капустинский. *Докл. АН СССР*, 1949, 67, 467.
18. L. H. Ahrens. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, 3, N 1.
19. С. С. Бацанов. *Структурная рефрактометрия*. Изд-во МГУ, М., 1959.
20. R. G. Pearson. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, N 22, 3533.
21. R. G. Pearson. *Science*, 1966, 151, 172.
22. R. G. Pearson. *Chem. Brit.*, 1967, 3, 103.
23. R. G. Pearson. *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581, 643 (русский перевод: *Усп. химии*, 1970, 40, 1259).
24. G. Klopman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, N 2, 223.
25. S. Ahrland. *Helv. chim. acta*, 1967, 50, N 1, 306.
26. S. Ahrland. *Structure and bonding*, 1968, 5, 118.
27. S. Ahrland. *Chem. Phys. Letters*, 1968, 2, N 5, 303.
28. R. J. Williams, J. D. Hale. *Structure and Bonding*, 1966, 1, 234.
29. К. Б. Яцимирский. *Теор. и эксп. химия*, 1970, 6, № 4, 462.
30. H. Ramberg. *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1532.
31. В. А. Куреев. *Ж. физ. хим.*, 1964, 38, № 8, 1881.
32. Б. В. Некрасов, Д. А. Бочвар. *Ж. общ. хим.*, 1940, 10, вып. 13, 1218.
33. В. С. Соболев. *Мин. сб. Львов. геол. об-ва*. 1948, № 2, 25.
34. A. E. van Arkel. *Molecules and crystals in inorganic chemistry*. L.—N.Y., 1949.
35. H. Ramberg. *The origin of metamorphic and metasomatic rocks*. Chicago, 1952.
36. H. Ramberg. *J. of Geology*. 1953, 61, N 1.
37. В. С. Урусов. *Ж. структ. хим.*, 1966, 7, № 2.
38. R. G. Pearson. *Chem. Commun.* 1968, No 2, 65.
39. R. Ferreira. *Nature*, 1968, 219, N 5149, 61.
40. В. С. Урусов. *Геохимия*. 1965, № 6, 668.
41. J. Chatt, G. A. Gamlen, E. L. Orgel. *J. Chem. Soc.*, 1959, 1047.
42. К. Б. Яцимирский. *Ж. неорган. хим.*, 1960, 5, вып. 12, 2672.
43. С. К. Jorgensen. *Structure and Bonding*. 1967, 3, 106.
44. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булаевич. *Усп. хим.*, 1972, 40, вып. 4, 648.
45. Р. Дж. Пирсон, И. Зонстад. *Усп. хим.*, 1969, 38, вып. 7, 1223.
46. А. П. Виноградов. *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1959, № 10.
47. А. П. Виноградов. *Геохимия*, 1961, № 1.
48. А. П. Виноградов. *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1962, № 11.
49. А. П. Виноградов, А. А. Ярошевский, Н. П. Ильин. *Геохимия*, 1970, № 4.
50. G. Grassely. *Neues Jahrb. Mineral*, 1960, 94, 1075.

51. С. А. Шукарев. Уч. записки ЛГУ, серия хим. 1945, 79, вып. 7.
52. В. С. Урусов. Геохимия. 1965, № 10.
53. Н. Ramberg. J. Geol. 1952, 60, N 4, 331.
54. Л. Л. Перчук. Равновесия породобразующих минералов. М., изд-во «Наука», 1970.
55. L. L. Perchuk, I. D. Ryabchikov. J. Petrology. 1968, 9, N 1.
56. Н. Ramberg. Amer. Mineral. 1954, 39, N 3—4.
57. В. В. Щербина. В сб. «Проблемы минералогии и петрологии» (к 125-летию со дня рождения А. П. Карпинского). Л., изд-во «Наука», 1972.
58. В. И. Лебедев. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.
59. В. С. Урусов, В. В. Щербина. Геохимия, 1967, № 10.
60. В. С. Соболев. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовского университета, 1949.
61. А. А. Маракушев, Н. И. Беамен. Термодинамика сульфидов и оксидов в связи с проблемами рудообразования. М., изд-во «Наука», 1972.
62. В. В. Щербина. Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 5, 965.
63. Г. Р. Колонин. Геохимия. 1964, № 11.
64. А. П. Виноградов. Вестник МГУ, серия геол., 1970, № 2, 6.

ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА

1. ВВЕДЕНИЕ

Не вызывает сомнения, что энергия взаимодействия атомов в кристалле — фундаментальная величина, которая определяет различные свойства твердого тела. Теория зависимости тепловых, механических, электрических и других свойств кристаллов от энергии решетки хорошо разработана только для узкой группы типично ионных веществ — кристаллов щелочных галогенидов [1—4]. Многократно предпринимались попытки установить подобные зависимости для более широкого круга соединений с промежуточным характером химической связи. Поиск корреляции различных свойств кристалла с энергией решетки продолжается и поныне. Однако эти попытки далеко не всегда заканчиваются успехом, так как либо используются недостаточно хорошие характеристики энергии взаимодействия (например, энергия решетки вместо энергии атомизации для частично ковалентных соединений), либо зависимость свойств от энергии межатомного взаимодействия не непосредственная.

В этой главе мы попытаемся заново проанализировать этот важный аспект использования энергий взаимодействия атомов в кристаллах (энергий атомизации). На наш взгляд, такой анализ должен опираться, в первую очередь, на термодинамическую интерпретацию свойств кристаллов или процессов, в которых участвуют твердые тела. В этой главе термодинамическое обоснование использования энергии атомизации всегда, когда это возможно, предшествует поиску корреляции энергии связи со свойствами кристалла. Заметим, что лишь небольшая часть материала, изложенного здесь, была ранее опубликована в некоторых работах автора. Другой аспект использования энергий атомизации является предметом обзора Б. Ф. Ормонта [5]. Попытка, оставшаяся во многом незавершенной, применить энергии атомизации для анализа различных свойств окислов и сульфидов, была принята недавно А. А. Маракушевым и Н. И. Безменом [6].

2. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ (ПЛАВЛЕНИЕ)
КРИСТАЛЛОВ

Теоретические модели плавления твердого тела

Сложность и многообразие процессов плавления кристаллических тел являются причинами того, что в настоящее время не существует единой теории плавления, хотя интерес к строению и свойствам расплавов постоянно очень велик [7].

Одна из самых ранних и до сих пор не потерявших своего значения моделей плавления, принадлежащая М. Борну [8], рассматривает переход кристалл → расплав при температуре $T_{пл}$ как результат потери кристаллом механической устойчивости.

Действительно, основное отличие жидкости от кристалла с точки зрения механики заключается в нулевом сопротивлении сдвигу. Известно также, что обычно модуль сдвига кристалла μ уменьшается с повышением температуры, поскольку термическое расширение ведет к увеличению межатомных расстояний и уменьшению сил (энергии) связи между атомами. Температурную зависимость модуля сдвига можно представить уравнением Сазерленда:

$$\mu(T) = \mu_0(1 - T/T_{\text{пл}})^2. \quad (\text{VIII.1})$$

Согласно этой модели плавления, при температуре $T_{\text{пл}}$ модуль сдвига μ становится равным нулю. Как и другие модели плавления, которые мы упомянем ниже, механическая теория обращается лишь к свойствам твердого тела, а не расплава, хотя с точки зрения термодинамики плавление — гетерогенный процесс и его характеристики зависят от свойств обеих фаз: кристаллов и расплава.

Кроме того, потерю твердым телом механической устойчивости при нагревании очень трудно отделить от других происходящих параллельно явлений. Например, при нагревании усиливается тепловое движение атомов в кристаллической структуре. Этот очевидный факт стал основой широко известной теории плавления в результате колебательной неустойчивости кристалла. Согласно Линдеману, при достижении амплитудой колебаний некоторой критической доли межатомного расстояния колебания начинают взаимно интерферировать таким образом, что кристалл становится нестабильным и переходит в жидкое состояние. Эта модель позволила создать относительно простой способ расчета температур плавления из некоторых физических констант твердого тела, пригодный, правда, лишь для простейших гомоатомных кристаллов. При рассмотрении плавления бинарных ионных кристаллов Браунбек заменил беспорядочные тепловые колебания упорядоченными колебаниями двух жестких решеток (катионной и анионной) друг относительно друга. Преодоление потенциального барьера при смещении этих решеток на величину периода ячейки характеризует теплоту плавления. По этой теории отношение теплоты плавления к температуре плавления (т. е. энтропия плавления) должно быть постоянным [7].

В последнее время все большее внимание привлекает другая модель плавления, основоположником которой является Я. И. Френкель [9]. В ней основной причиной плавления считается позиционное разупорядочение кристалла, вызванное появлением при нагревании повышенных концентраций таких структурных дефектов, как вакансии в узлах решетки (дефекты Шоттки) или межузельные атомы (дефекты Френкеля). При достижении некоторой критической концентрации этих дефектов кристалл теряет свою механическую стабильность и происходит его плавление. Более ранняя гипотеза Леннард — Джонса рассматривает плавление как исчезновение при повышении температуры дальнего порядка в размещении атомов и межузельных пустот.

Существенно отметить, что все основные модели плавления не противоречат представлениям о сохранении некоторого структурного подобия между кристаллом и его расплавом, что проявляется, в частности, в сохранении ближнего порядка в расположении атомов в расплаве, в наследовании координационного числа (хотя среднее число ближайших соседей в расплаве обычно меньше, чем в кристалле). Эти представления были введены Я. И. Френкелем [9] и называются квазикристаллической (или ячеечной) моделью расплава. Некоторые следствия из нее могут быть использованы при термодинамическом и, в частности, энергетическом анализе плавления.

Термодинамика плавления

При температуре плавления $T_{\text{пл}}$ свободные энергии твердой фазы и расплава равны друг другу:

$$G_{\text{ТВ}} = G_{\text{Ж}}; \quad H_{\text{ТВ}} - T_{\text{пл}}S_{\text{ТВ}} = H_{\text{Ж}} - T_{\text{пл}}S_{\text{Ж}}. \quad (\text{VIII.2})$$

Поэтому

$$T_{\text{пл}} = \frac{H_{\text{Ж}} - H_{\text{ТВ}}}{S_{\text{Ж}} - S_{\text{ТВ}}} = \frac{H_{\text{пл}}}{S_{\text{пл}}}, \quad (\text{VIII.3})$$

где $H_{\text{пл}}$ — энтальпия, $S_{\text{пл}}$ — энтропия плавления. Энтальпия плавления $H_{\text{пл}}$ положительна, так как она связана с работой против сил межатомного взаимодействия. Энтропия плавления $S_{\text{пл}}$ также всегда больше нуля, т. е. энтропия расплава больше энтропии кристалла, так как расплав возникает в результате разупорядочения кристаллической структуры. Из квазикристаллической модели расплава следует, что кристаллы со сходной структурой должны приходить в точке плавления в равновесие с расплавами сходной структуры. Это означает, что возрастание энтропии расплава (энтропия плавления $S_{\text{пл}}$) должно быть одинаковым для кристаллов одного и того же (или близкого) типа. По правилу Ричардса, для ионных кристаллов энтропия плавления постоянна и равна приблизительно $2,1 \text{ кал/г-ат}\cdot\text{град}$ (энтропийные единицы — э. е.), т. е. при числе атомов в формуле $m = 2S_{\text{пл}} = 4,2 \text{ э. е.}$, при $m = 3S_{\text{пл}} = 6,3 \text{ э. е.}$ и т. д. В табл. VIII.1 приводятся экспериментальные данные об энтропиях плавления для различных существенно ионных бинарных кристаллов с координационными структурами [7].

Т а б л и ц а VIII.1

Энтропия плавления (э. е.) некоторых координационных кристаллов

Соединение	$S_{\text{пл}}$	Соединение	$S_{\text{пл}}$	Соединение	$S_{\text{пл}}$	Соединение	$S_{\text{пл}}$	Соединение	$S_{\text{пл}}$	Соединение	$S_{\text{пл}}$
LiF	5,8	NaCl	6,7	KCl	6,2	RbBr	3,9	CaCl ₂	5,8	SrI ₂	5,8
LiCl	5,6	NaBr	6,0	KBr	4,9	CsCl	3,5	SrCl ₂	3,6	BaCl ₂	3,2
LiBr	4,9	NaI	5,6	KI	4,3	AgCl	4,3	CaBr ₂	6,8	BaBr ₂	6,7
NaF	5,5	KF	5,8	RbCl	4,4	AgBr	3,3	SrBr ₂	2,7	BaI ₂	6,4

Из таблицы видно, что энтропия плавления таких кристаллов сравнительно мало колеблется около среднего значения 5 э. е. В тех случаях, когда энтропия плавления слишком мала, например для SrCl_2 , SrBr_2 и BaCl_2 , отмечаются превращения в твердом состоянии перед плавлением, причем сумма энтропии этих превращений $1,6$; $3,2$ и $3,4 \text{ э. е.}$ (соответственно) и энтропии плавления близка к $5-6 \text{ э. е.}$ В работе [6] были сведены данные¹ по соотношению $H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ для многочисленных окислов и сульфидов. Из них следует, что средние значения $S_{\text{пл}} = \frac{H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$ равны приблизительно 5 э. е. для соединений типа MX (по правилу Ричардса — $4,2 \text{ э. е.}$), 7 э. е. для типа MX_2 или M_2X (по правилу Ричардса — $6,3 \text{ э. е.}$) и 11 э. е. для типа M_2X_3 (по правилу Ричардса — $10,5 \text{ э. е.}$). На рис. 79 показана корреляция $H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ для соединений типа MX . Для солей с многоатомными анионами энтропия плавления того же порядка величины, как показывает табл. VIII.2.

¹ $H_{\text{пл}}$ обычно рассчитываются приближенно на основе данных по понижению точки затвердевания в двойных расплавах.

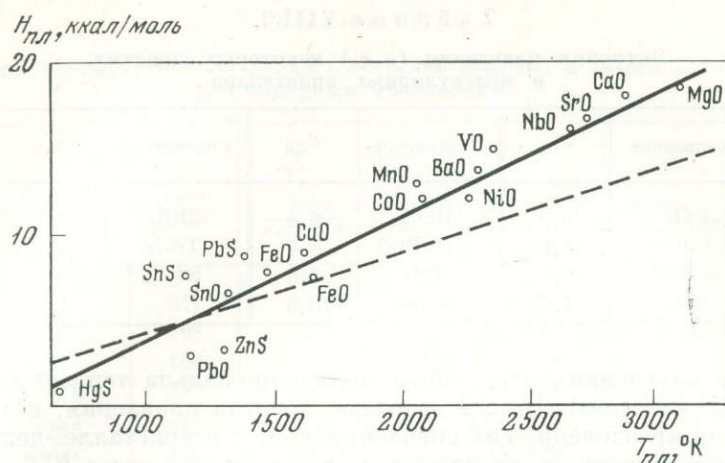


Рис. 79. Корреляция энтальпии и температуры плавления окислов и сульфидов типа MO и MS. Пунктирной линией показана корреляция по правилу Ричардса

Исключение составляют только соли лития с самым маленьким катионом. Высокие значения $S_{пл}$ этих солей свидетельствуют, вероятно, о наличии свободы движений мелкого катиона в крупных пустотах между большими анионами в расплаве. Поэтому следует ожидать относительного понижения $T_{пл}$ для солей Li, что согласуется с опытом. $S_{пл}$ солей Na и K в табл. VIII.2 указывает на то, что в расплаве сохраняются без изменения такие комплексные структурные единицы, как CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и т. д.

Т а б л и ц а VIII.2

Энтропия плавления (э. е.) некоторых солей щелочных металлов с многоатомными анионами

Анионы	Катионы			Анионы	Катионы		
	Li+	Na+	K+		Li+	Na+	K+
CO_3^{2-}	10,7	5,9	5,6	NO_3^-	11,7	6,0—6,2	4,6—3,8
SiO_3^{2-}	—	9,2	—	ClO_3^-	—	10,2	—
TiO_3^{2-}	14,5	12,9	—				

Несколько иное положение для кристаллов со слоистыми и молекулярными структурами. Их энтропия плавления всегда существенно выше (см. табл. VIII.3), чем для координационных структур. Это объясняется, например, для галогенидов ртути тем, что в их расплаве преобладают отдельные жесткие линейные молекулы HgX_2 , покачивания и вращения которых дают дополнительный ориентационный вклад в $S_{пл}$ [7]. Для этих соединений следует также ожидать низких температур плавления, что, как известно, соответствует опыту.

В дальнейшем мы ограничимся анализом плавления в основном координационных кристаллов, энтропию плавления которых в первом приближении можно считать постоянной¹. Тогда из уравнения (VIII.3) следует, что

¹ Не будут рассматриваться кристаллы с несферическими анионами типа NO_3^- , CO_3^{2-} , условия упаковки которых в кристалле и расплаве совершенно различны [7].

Т а б л и ц а VIII.3

Энтропия плавления (э. е.) некоторых слоистых и молекулярных кристаллов

Соединение	$S_{пл}$	Соединение	$S_{пл}$	Соединение	$S_{пл}$
CaI ₂	9,5	HgCl ₂	8,4	SiCl ₄	9,1
CdCl ₂	8,6	HgBr ₂	8,4	TiCl ₄	9,1
CdBr ₂	9,5	HgI ₂	8,6	SnCl ₄	9,1
CdI ₂	7,5	BiBr ₃	10,5		

температура плавления должна быть пропорциональна теплоте плавления, точнее $H_{пл}/T_{пл} \approx \text{const}$. В свою очередь, теплота плавления, которая затрачивается на преодоление сил сцепления атомов в кристалле, должна быть пропорциональна энергии сцепления, т. е. в конечном счете $E/T_{пл} \approx \text{const}$. Ниже мы рассмотрим подробно вопрос о подобной корреляции свойств кристаллов.

Корреляция энергии сцепления и температуры плавления

Поиск зависимостей $T_{пл}$ от энергии взаимодействия атомов (ионов) в кристалле продолжается уже длительное время. Еще в 20-х годах Л. Полинг [40] показал, что существует возможность с большой точностью рассчитать из соотношения $U/T_{пл} \approx \text{const}$ температуры плавления щелочных галогенидов, если учесть поправки на отношение радиусов катиона и аниона, особенно существенные для солей лития. С тех пор и до настоящего времени корреляция энергии решетки U и $T_{пл}$ была предметом многих исследований (см., например, [11, 12]). Несмотря на то, что отношение $U/T_{пл}$ колебалось в несколько раз (от 0,2 до 1,2 ккал/моль·град) даже для существенно ионных бинарных соединений, поиск закономерностей в поведении этого отношения признается целесообразным [7].

В табл. VIII. 4 приведен ряд примеров расчета отношения $U/T_{пл}$. Если в пределах отдельных узких групп соединений это отношение сохраняется почти постоянным, то между группами существуют различия, которые могут быть подвергнуты анализу. Еще К. Фаянс [13] заметил, что соединения с высокой степенью поляризации ионов обладают относительно низкими температурами плавления. А. Е. Ферсман [14] и В. С. Соболев [15] обращали внимание на то, что температура плавления понижается, если в рядах аналогов проводить замещение ионов с электронной оболочкой типа инертного газа на ионы близкого размера, но с 18-электронной оболочкой или недостроенной d -подоболочкой. К. Стиллвелл обобщил [16] это заключение, отметив, что все без исключения соединения элементов побочных подгрупп имеют меньшие точки плавления, чем соединения элементов главных подгрупп. Позже А. Рингвуд [17] и А. С. Поваренных [18] добавили к этому наблюдению замечание о больших значениях ЭО элементов побочных подгрупп, т. е. о большей ковалентности их соединений по сравнению с соединениями элементов главных подгрупп. В табл. VIII. 5 даны некоторые из приведенных Рингвудом для иллюстрации пар соединений с одинаковым типом структуры и близкими межатомными расстояниями, но с заметно различным характером химической связи (ЭО катиона во втором соединении каждой пары значительно выше).

Можно видеть, что отношение $U/T_{пл}$ для более ковалентного соединения в каждой паре значительно выше, чем для более ионного. Таким образом,

Таблица VIII.4

Соотношение температуры плавления с энергией решетки и энергией атомизации для бинарных соединений

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$	$\frac{V, \text{ ккал}}{\text{моль}}$	$\frac{V}{T_{\text{пл}}}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Среднее $\frac{V}{T_{\text{пл}}}$	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\frac{E}{T_{\text{пл}}}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Среднее $\frac{E}{T_{\text{пл}}}$
LiF	1118	241	0,22		203	0,18	
LiCl	887	198	0,22		163	0,18	0,18
LiBr	825	188	0,23	0,23	148	0,18	
LiI	719	175	0,24		128	0,18	
NaF	1268	216	0,17		181	0,14	
NaCl	1081	184	0,18		153	0,14	
NaBr	1023	176	0,17	0,17	139	0,14	0,14
NaI	935	164	0,18		120	0,13	
KF	1129	192	0,17		175	0,16	
KCl	1045	167	0,16		155	0,15	
KBr	1008	161	0,16	0,16	142	0,14	0,14
KI	955	151	0,16		125	0,13	
RbF	1048	184	0,18		170	0,16	
RbCl	988	162	0,16		152	0,15	
RbBr	955	155	0,16	0,16	140	0,15	0,15
RbI	911	146	0,16		124	0,14	
CsF	955	171	0,18		165	0,17	
CsCl	915	153	0,17	0,17	151	0,17	
CsBr	905	148	0,16		140	0,15	0,16
CsI	894	140	0,16		125	0,14	
AgF	708	231	0,33		135	0,19	
AgCl	728	219	0,30		124	0,17	
AgBr	703	217	0,31	0,30	118	0,17	0,16
AgI	830	214	0,26		108	0,13	
CuCl	703	234	0,33		143	0,20	
CuBr	761	232	0,30	0,31	133	0,17	0,18
Cu ₂ O	1502	778	0,51		262	0,17	
Cu ₂ S	1403	673	0,48	0,53	247	0,18	0,18
Ag ₂ S	1113	653	0,59		208	0,19	(0,12)*
BaO	2226	751	0,33		240	0,11	
SrO	2703	789	0,29		240	0,09	0,09
CaO	2845	828	0,29		254	0,09	
MgO	3073	939	0,31	0,31	239	0,08	
BaF ₂	1560	566	0,36		353	0,23	
SrF ₂	1673	588	0,35		348	0,20	0,21
CaF ₂	1680	624	0,37		351	0,21	
MgF ₂	1536	695	0,45	0,38	318	0,21	(0,14)
BaCl ₂	1253	476	0,38		281	0,22	
SrCl ₂	1148	506	0,44		266	0,23	0,23
CaCl ₂	1055	533	0,50	0,48	261	0,25	
MgCl ₂	987	592	0,60		218	0,22	(0,15)

Таблица VIII. 4 (окончание)

Соединение	$T_{пл}$, °К	V , ккал/моль	$\frac{V}{T_{пл}}$, ккал/моль·град	Среднее, $\frac{V}{T_{пл}}$	E , ккал/моль	$\frac{E}{T_{пл}}$, ккал/моль·град	Среднее $\frac{E}{T_{пл}}$	
ZnF ₂	1145	710	0,62	0,63	233	0,20	0,19 (0,12)	
CdF ₂	1373	662	0,48		232	0,17		
HgF ₂	843	655	0,78		155	0,18		
ZnO	2248	964	0,42	0,55	174	0,08	0,08	
CdO	1173 (разл)	904	0,77		147	0,13		
CdS	2023	813	0,40		126	0,07		
BaS	2730	666	0,24		222	0,09		
ZnS	1923	878	0,46		146	0,08		
HgS	1750	862	0,49		94	0,05		
ZnSe	1788	849	0,47		126	0,07		
ZnTe	1512	817	0,54		104	0,07		
β-CdTe	1371	768	0,56		96	0,07		—
HgSe	1038	839	0,81		84	0,08		
HgTe	928	814	0,88	74	0,08			
AlP	1770	—	—	—	252	0,14	0,12	
GaP	1623	—	—		165	0,10		
AlAs	1870	—	—		167	0,09		
AlSb	1327	—	—		159	0,12		
GaAs	1510	—	—		157	0,10		
InP	1327	—	—		156	0,12		
GaSb	985	—	—		148	0,15		
InAs	1216	—	—		150	0,12		
InSb	798	—	—		138	0,17		

* Значения в скобках — в расчете на пару атомов.

Таблица VIII.5

Сравнение некоторых пар соединений с различным характером химической связи

Соединение	$T_{пл}$, °К	V , ккал/моль	$\frac{V}{T_{пл}}$	E , ккал/моль	$\frac{E}{T_{пл}}$	Соединение	$T_{пл}$, °К	V , ккал/моль	$\frac{V}{T_{пл}}$	E , ккал/моль	$\frac{E}{T_{пл}}$
CaF ₂	1680	624	0,37	351	0,21	SrF ₂	1673	588	0,35	348	0,20
CuF ₂	773	727	0,95	228	0,31	HgF ₂	843	655	0,78	155	0,18
MgO	3073	939	0,31	239	0,08	RbF	1048	184	0,18	170	0,16
NiO	2063	974	0,47	217	0,10	TlF	570	192	0,34	134	0,23
CaO	2845	828	0,29	254	0,09	(кип)					
CdO	1173	904	0,77	147	0,13	Y ₂ O ₃	2683	3077	1,15	838	0,31 (0,15)*
(разл)						In ₂ O ₃	1120	3379	3,02	514	0,46 (0,23)*
NaCl	1081	184	0,18	153	0,14	(разл)					
AgCl	728	219	0,30	124	0,17						

* Значения в скобках — в расчете на 1 г-ат металла (см. объяснение в тексте).

энергия решетки U является плохой характеристикой термической устойчивости. Совершенно ясно, что это связано с недостатками энергии решетки U как меры энергетической прочности соединений с неполностью ионным характером связи, подробно рассмотренными нами в главе I.

Поэтому можно попытаться использовать энергию атомизации E в качестве показателя энергетической и термической прочности. Для простых соединений давно установлены периодические зависимости между валентностью и $T_{\text{пл}}$, между теплотой образования атомного газа из элемента в стандартном состоянии и $T_{\text{пл}}$ [14, 5]. Для нас более важно существование

Т а б л и ц а VIII.6

Соотношение между энергией атомизации и энергией образования пары дефектов Шоттки E_V (ккал/моль) [5]

Соединение	E	E_V	E_V/E	Соединение	E	E_V	E_V/E
MgO	239	55	0,23	TiO	297	56	0,19
CaO	254	55	0,22	VO	284	54	0,19
SrO	252	56	0,22	MnO	220	49	0,22
BaO	240	41	0,17	NiO	217	40	0,19

Т а б л и ц а VIII.7

Характеристика плавления некоторых тугоплавких кристаллов

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °К	E , ккал/моль	$E/T_{\text{пл}}$, ккал/моль·град	Соединение	$T_{\text{пл}}$, °К	E , ккал/моль	$E/T_{\text{пл}}$, ккал/моль·град
BN	3540	280	0,09	ZrC	4080	362	0,09
AlN	2770	252	0,09	HfC	4430	392	0,09
ScN	3190	262	0,08	VC	3370	316	0,09
ZrN	3530	345	0,10	NbC	4040	381	0,09
TaN	3630	360	0,10	TaC	4340	391	0,09
SiSi	1687	222	0,13	MoC	3240	331	0,10
SiC	2890	298	0,10	UC	2820	308	0,11
CC	4000	342	0,09	CeS	3010	279	0,09
TiC	3720	328	0,09	ThS	2770	301	0,11
							Среднее 0,10 ± 0,01

общей связи энергий атомизации элементов и температур их плавления, которая иллюстрируется на рис. 80, где видно, что среднее отношение $\Delta H_{\text{ат}}/T_{\text{пл}}$ близко к 0,06, хотя в отдельных группах элементов это отношение несколько отклоняется от среднего и остается в пределах группы почти постоянным.

Из табл. VIII. 6 и рис. 81 следует, что энергии образования дефектов Шоттки в окислах линейно зависят от энергии атомизации. При сравнении соединений разной стехиометрии для корреляции с теплотой образования одной кислородной вакансии $\Delta H_V(0)$ берется доля энергии атомизации, приходящаяся на один атом кислорода. Эти соотношения ведут, если исходить из представлений о достижении в точке плавления некоторой

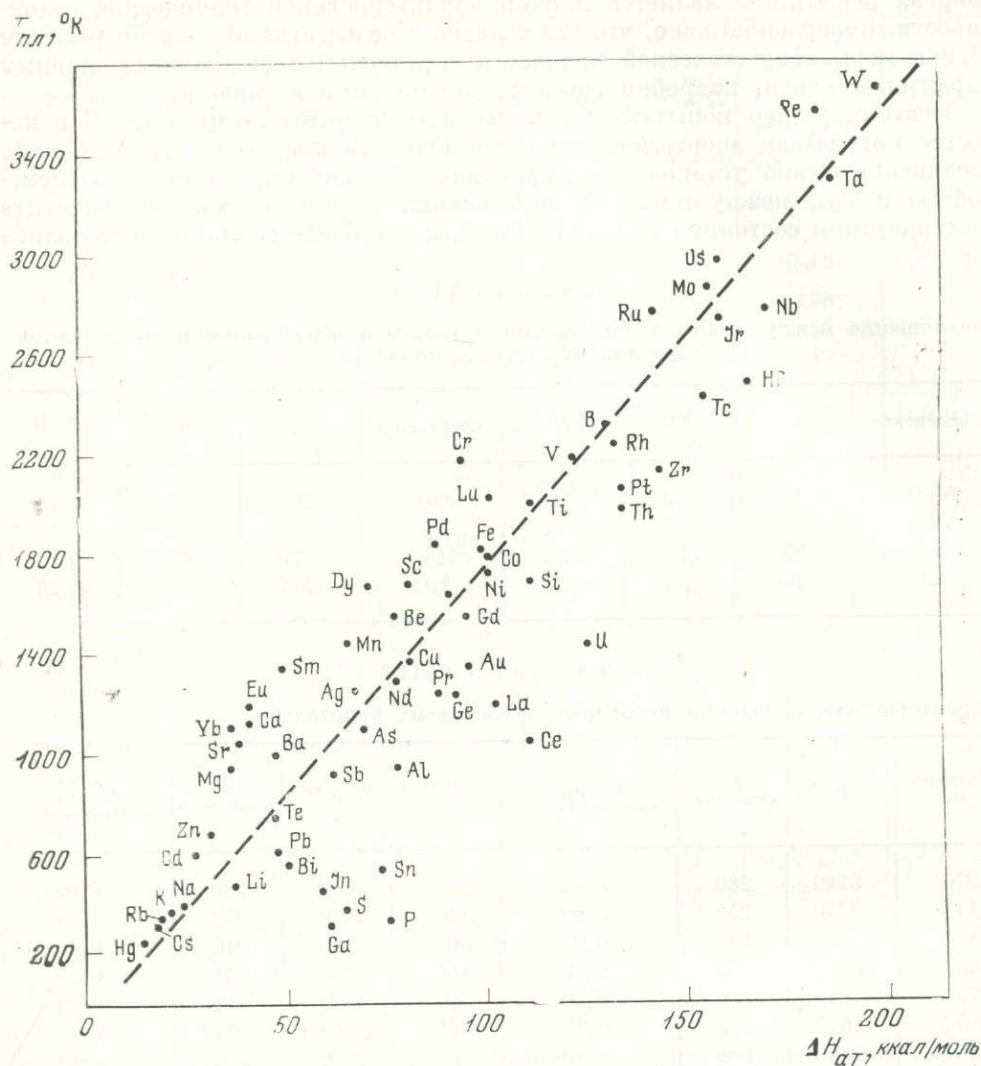


Рис. 80. Связь между энергиями атомизации и температурами плавления элементов

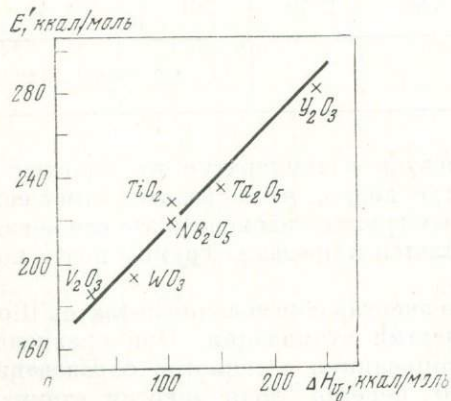


Рис. 81. Корреляция энергии атомизации окислов (в расчете на один атом кислорода) с теплотой образования кислородной вакансии

критической концентрации дефектов, к выводу, что нужно ожидать тесную связь между E и $T_{\text{пл}}$. Табл. VIII. 4 и VIII. 5 показывают, что отношения $E/T_{\text{пл}}$ действительно почти постоянны в пределах отдельных групп и относительно мало изменяются при переходе от одной группы к другой, не более чем в 2,5 раза, при среднем отношении $E/T_{\text{пл}} \simeq 0,15$ ккал/моль·град. Ковалентные тугоплавкие нитриды и карбиды характеризуются значением $E/T_{\text{пл}} \simeq 0,10$ (табл. VIII. 7). Существенно, что колебания $E/T_{\text{пл}}$ гораздо меньше, чем $U/T_{\text{пл}}$. Это особенно хорошо видно на примерах табл. VIII. 5.

Таким образом, для бинарных соединений параллельность изменений E и $T_{\text{пл}}$ несомненна. Однако, как было обнаружено в работах [19—21] на примере силикатов, титанатов, молибдатов и вольфраматов, подобное соответствие наблюдается и для более сложных соединений. Сводная табл. VIII. 8 показывает, что и в этом случае максимальные колебания $E/T_{\text{пл}}$ меньше, чем изменение отношения $U/T_{\text{пл}}$. Более существенно, однако, другое, а именно то, что в пределах отдельных групп соединений энергия решетки U и температура плавления часто обнаруживают обратную корреляцию, тогда как энергия атомизации E и температура плавления — почти всегда ожидаемую прямую корреляцию. Например, каждая пара соединений в табл. VIII. 5 характеризуется обратной корреляцией U и $T_{\text{пл}}$, но прямой корреляцией E и $T_{\text{пл}}$. Рис. 82—85 дают иллюстрацию этих отношений для других групп соединений.

На рис. 82 показано, что в группе щелочных галогенидов обе величины — и энергия решетки, и энергия атомизации — хорошо коррелируют с температурами плавления. Это вполне понятно, так как именно для самых ионных соединений обе энергетические характеристики одинаково строго определены и совершенно равноправны. Однако на рис. 83—85 можно видеть, что для силикатов и титанатов, как и для большинства других бинарных и сложных соединений, только энергия атомизации E находится в правильном соотношении с термической устойчивостью: чем больше E , тем выше $T_{\text{пл}}$. Энергия решетки, как правило, показывает обратный ход. Единственное исключение, когда U лучше коррелирует с $T_{\text{пл}}$, чем E , дают окислы щелочноземельных металлов, что, по-видимому, связано с очень значительным изменением межатомных расстояний при переходе от MgO к BaO — увеличение в 1,4 раза. Впрочем, окись бария BaO дает слишком высокие значения как $U/T_{\text{пл}}$, так $E/T_{\text{пл}}$, т. е. относительно легкоплавка. Это может быть связано с аномально малой энергией образования пары дефектов Шоттки в кристалле BaO, как видно из табл. VIII. 6.

Как было отмечено выше, при анализе энтропий плавления комплексных соединений (см. табл. VIII. 2), в расплавах последних сохраняют свою индивидуальность комплексные ионы (радикалы). Это означает, что термическая прочность таких соединений должна определяться энергетической прочностью связей между комплексным радикалом и атомами во внешней сфере. Поэтому из полной величины энергии атомизации E следует вычесть энергию связей внутри радикала. Определение этих энергий представляет самостоятельную сложную задачу, и мы используем здесь приближенную процедуру: примем в качестве оценки энергии связи внутри радикала энергию атомизации нейтральной кислотной составляющей: например, для сульфатов энергию атомизации SO_3 , для силикатов — SiO_2 , для алюмосиликатов — SiO_2 и Al_2O_3 и т. д. Предполагается, таким образом, что разность между полной энергией атомизации соединения и энергией атомизации кислотного ангидрида, приходящаяся на один грамм-атом металла (обозначим ее E') должна быть лучшей характеристикой термической прочности, чем E . Действительно, последние столбцы табл. VIII. 8 показывают, что отношение $E'/T_{\text{пл}}$ колеблется в пределах 0,10—0,20, т. е. гораздо меньше, чем $E/T_{\text{пл}}$, и совпадает по порядку величины с отношением $E/T_{\text{пл}}$ бинарных веществ (табл. VIII. 4).

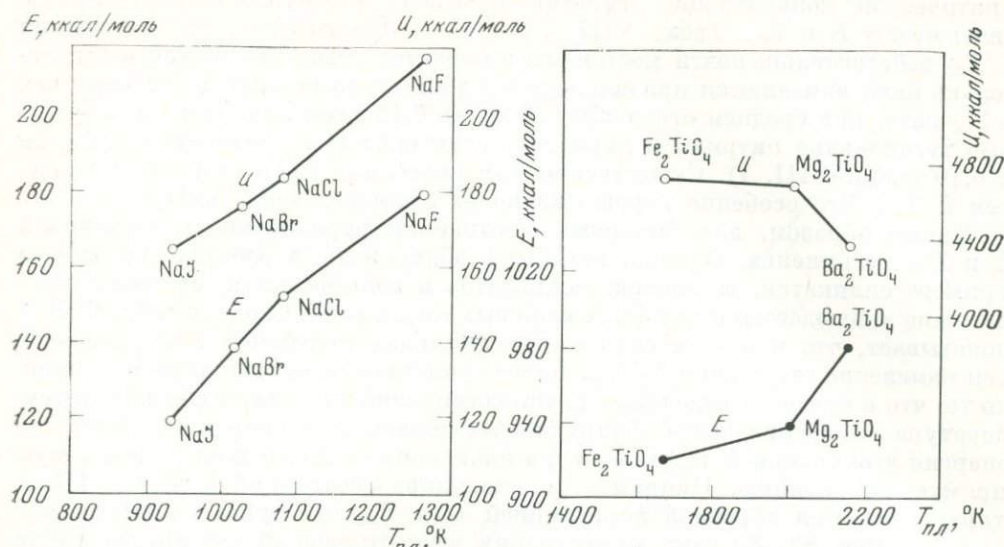


Рис. 82. Корреляция энергии решетки и энергии атомизации галогенидов натрия с их температурами плавления

Рис. 83. Корреляция энергии решетки и энергии атомизации титанатов с их температурами плавления

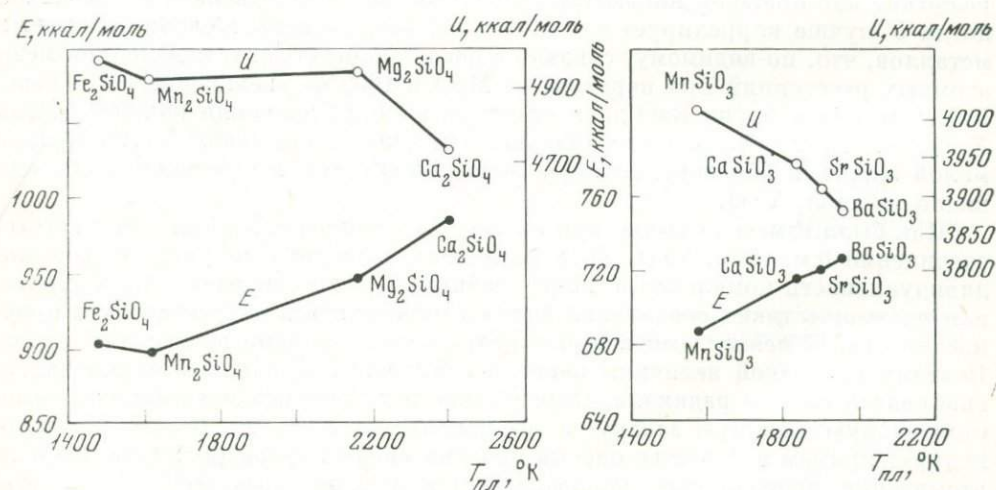
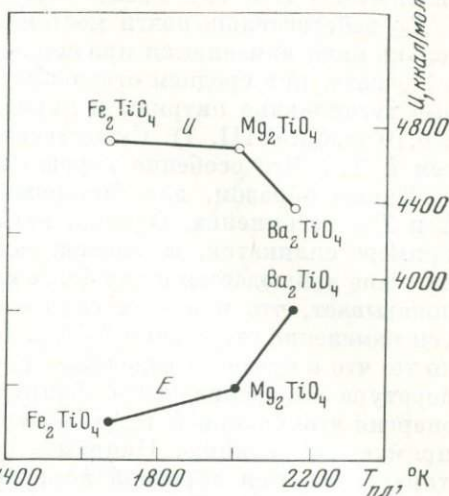


Рис. 84. Корреляция энергии решетки и энергии атомизации ортосиликатов с их температурами плавления

Рис. 85. Корреляция энергии решетки и энергии атомизации метасиликатов с их температурами плавления



Т а б л и ц а VIII.8

Соотношение температуры плавления с энергией решетки и энергией атомизации для некоторых сложных соединений

Соединение	$T_{пл}$, °К	U , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\frac{U}{T_{пл}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Среднее $\frac{U}{T_{пл}}$	E , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\frac{E}{T_{пл}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Среднее $\frac{E}{T_{пл}}$	E' , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\frac{E'}{T_{пл}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Среднее $\frac{E'}{T_{пл}}$
BaSO ₄	1623	—	—	—	700	0,43	—	353	0,22	—
SrSO ₄	1878	—	—	—	688	0,37	0,42	341	0,18	0,20
MgSO ₄	1400	—	—	—	644	0,46	—	297	0,21	—
Ba(NO ₃) ₂	868	—	—	—	867	0,99	—	387	0,23	—
Ca(NO ₃) ₂	834	—	—	—	850	1,02	1,01	369	0,22	0,22
BaCO ₃	1633	760	0,47	—	688	0,42	—	303	0,19	—
SrCO ₃	1770	650	0,37	0,42	680	0,38	0,40	296	0,17	0,18
Fe ₂ TiO ₄	1668	4702	2,82	—	921	0,55	—	472	0,14	—
Mg ₂ TiO ₄	2005	4669	2,33	2,39	938	0,47	0,49	489	0,12	0,13
Ba ₂ TiO ₄	2153	4347	2,02	—	982	0,46	—	533	0,13	—
ZnTiO ₃	1218	3794	3,11	—	623	0,51	—	174	0,14	—
PbTiO ₃	1297	3669	2,83	—	611	0,47	—	162	0,13	—
MnTiO ₃	1633	3750	2,30	—	678	0,42	—	229	0,14	—
FeTiO ₃	1673	3774	2,26	2,29	686	0,41	0,41	237	0,14	0,14
MgTiO ₃	1903	3764	1,98	—	702	0,37	—	253	0,13	—
CaTiO ₃	2243	3684	1,64	—	729	0,33	—	280	0,12	—
BaTiO ₃	1890	3615	1,91	—	735	0,39	—	286	0,15	—
BaWO ₄	1763	6274	3,56	—	877	0,50	—	296	0,17	—
PbWO ₄	1396	6317	4,53	4,98	753	0,54	0,58	182	0,13	0,16
CuWO ₄	1103	6452	5,85	—	766	0,69	—	195	0,18	—
K ₂ MoO ₄	1193	6777	5,68	—	797	0,67	—	272	0,12	—
Na ₂ MoO ₄	960	6806	7,09	6,39	790	0,82	0,75	265	0,14	0,13

Таблица VIII. 8 (окончание)

Соединение	$T_{пл}, ^\circ K$	$U, \frac{ккал}{моль}$	$\frac{U}{T_{пл}}, \frac{ккал}{моль \cdot град}$	Среднее $\frac{U}{T_{пл}}$	$E, \frac{ккал}{моль}$	$\frac{E}{T_{пл}}, \frac{ккал}{моль \cdot град}$	Среднее $\frac{E}{T_{пл}}$	$E', \frac{ккал}{моль}$	$\frac{E'}{T_{пл}}, \frac{ккал}{моль \cdot град}$	Среднее $\frac{E'}{T_{пл}}$
$CaMoO_4$	1793	7001	3,90		807	0,45		282	0,16	
$PbMoO_4$	1333—1343	6990	5,24		692	0,52		177	0,13	
$FeMoO_4$	1123	7085	6,31	5,93	751	0,67	0,61	236	0,21	0,17
$CuMoO_4$	1093	7122	6,52		696	0,64		181	0,17	
$ZnMoO_4$	923	7106	7,70		695	0,75		180	0,20	
$BaSiO_3$	1877	3880	2,07		727	0,39		282	0,15	
$SrSiO_3$	1851	3908	2,11		720	0,39		275	0,15	
$CaSiO_3$	1817	3941	2,18	2,24	717	0,39	0,40	272	0,15	0,15
$MgSiO_3$	1840—1847*	4022	2,18—2,19		692	0,37—0,38		247	0,13	
$MnSiO_3$	1564	4010	2,56		688	0,44		243	0,16	
Ca_2SiO_4	2403	4763	1,98		985	0,41		270	0,11	
Mg_2SiO_4	2133—2163	4933	2,28—2,31		947	0,44		251	0,12	
Mn_2SiO_4	1618	4913	3,04	2,67	898	0,56	0,50	226	0,14	0,13
Fe_2SiO_4	1478	4962	3,35		903	0,61		249	0,17	
$Ca_2Al_2SiO_7$	1863	8372	4,49		1710	0,92		268	0,15	
$Ca_2Al_2Si_2O_8$	1826	10372	5,68		1903	1,04		185	0,10	
$CaMgSi_2O_6$	1664	7969	4,79	5,07	1416	0,85	0,91	263	0,16	
$Ca_2MgSi_2O_7$	1727	8788	5,09		1678	0,97		263	0,15	0,12
$KAlSi_2O_6$	1959	8341	4,26		1409	0,72		155	0,08	
$NaAlSiO_4$	1799	5247	2,92		952	0,53		143	0,08	
$NaAlSi_3O_8$	1391	11473	8,25		1849	1,33		150	0,11	
$KAlSi_3O_8$	1423*	11495	8,08		1852	1,30		153	0,11	

* Инконгруэнтное плавление.

Иногда для веществ с близкими характерами химической связи, но с различной стехиометрией, могут быть установлены простые соотношения между температурами плавления. Так, например, учитывая тот факт, что в Ga_2Se_3 (с дефектной в катионной подрешетке структурой типа сфалерита) число связей, приходящихся на 1 атом Se, составляет $\frac{2}{3}$ от числа связей в ZnSe , т. е. $E(\text{Ga}_2\text{Se}_3)/3 \simeq \frac{2}{3} E(\text{ZnSe})$, найдем приближенное соотношение температур плавления в виде [18]

$$T_{\text{пл}}(\text{Ga}_2\text{Se}_3) \simeq \frac{2}{3} T_{\text{пл}}(\text{ZnSe}).$$

Расчет дает для $T_{\text{пл}}(\text{Ga}_2\text{Se}_3) = 1250^\circ \text{K}$, что близко соответствует экспериментальному значению 1293°K . Вообще

$$T_{\text{пл}}(\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}) \simeq \frac{2}{3} T_{\text{пл}}(\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}})$$

(A^{III} и A^{II} — соседи по периоду в системе Д. И. Менделеева) с погрешностью не более 5% [18].

Подобные связи сохраняются и для более сложных случаев, так что $T_{\text{пл}}(\text{A}_{m_1}^1 \text{A}_{m_2}^2 \dots \text{A}_{m_k}^k \text{B}_l) \simeq \sum_{i=1}^k \frac{m_i}{l} T_{\text{пл}}(\text{A}^i \text{B})$. Например, $T_{\text{пл}}(\text{ZnIn}_2\text{Te}_4) = \frac{1}{4} T_{\text{пл}}(\text{ZnTe}) + \frac{1}{2} T_{\text{пл}}(\text{CdTe})$ с ошибкой лишь около 3% ($T_{\text{пл}}$ (расч.) = 1037°K , $T_{\text{пл}}$ (эксп.) = 1073°K).

Анализ данных табл. VIII.4, VIII.7, VIII.8 показывает, что отношения $E/T_{\text{пл}}$ (или $E'/T_{\text{пл}}$) в общем закономерно соотносятся с типом химической связи, причем их максимальные значения (0,15—0,20) характерны для наиболее ионных веществ (галогенидов), а минимальные (0,09—0,10) — для простых соединений (ковалентных веществ) и существенно ковалентных кристаллов (табл. VIII. 7). Приближенно эту зависимость между $E/T_{\text{пл}}$ и степенью ионности связи можно представить в виде:

$$E/T_{\text{пл}} = 0,1 (1 + 2\varepsilon). \quad (\text{VIII.4})$$

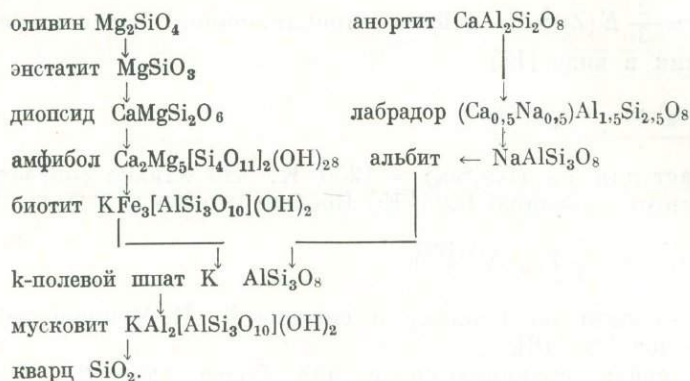
Более внимательное рассмотрение всей совокупности данных показывает, однако, что это соотношение связано скорее с изменением валентностей атомов в соединениях (тип $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{I}}$ при $\varepsilon \rightarrow 1$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}$ или $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ при $\varepsilon \rightarrow 0$) и общим ростом величины E в направлении от $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{I}}$ к $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$. В пределах одного или близких типов соединений чаще обнаруживается обратная тенденция, а именно, увеличение $E/T_{\text{пл}}$ с ростом степени ковалентности связи. Особенно хорошо это видно при сопоставлении пар соединений элементов главных и побочных подгрупп в табл. VIII.5 (единственное исключение $\text{SrF}_2 - \text{HgF}_2$) и при сравнении средних $E/T_{\text{пл}}$ для галогенидов Na и Ag (или Cu), окислов и сульфидов щелочноземельных металлов и Zn и Cd (см. табл. VIII. 4). Это означает, что ионная добавка к энергии связи между атомами делает кристалл относительно более устойчивым к термическим воздействиям (более тугоплавким).

Последовательность кристаллизации силикатного расплава

Вопрос о последовательности кристаллизации минералов из силикатного магматического расплава имеет для геохимии большое значение, так как лежит в основе понимания процессов дифференциации магмы и образования различных типов интрузивных горных пород. А. Е. Ферсман сформулировал [14] геохимический закон: последовательность кристаллизации следует

порядку понижения энергии решеток. Он подкрепил это утверждение фактом уменьшения ЭЖов ионов от первых к последним порциям кристаллов, выпадающих из расплава.

Хорошо известно также эмпирическое обобщение, называемое реакционным принципом Боуэна:



В обеих частях этого ряда, левой и правой, последовательность кристаллизации идет сверху вниз. Эта закономерность соблюдается в большинстве случаев, исключения возникают только при сильном отклонении состава магмы от основного (базальтового) состава. Нетрудно видеть, что ЭЖи катионов действительно уменьшаются в обеих частях ряда Боуэна: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$ и $Ca^{2+} > Na^+ > K^+$.

Однако возникают трудности при попытках подтвердить закон Ферсмана более прямым путем расчета энергии решеток соединений. В 1936 г. Г. Г. Леммлейн [23] показал, что последовательность кристаллизации левой стороны ряда Боуэна отвечает понижению энергии решеток на единицу кремнекислородного остова SiO_2 или $(Al, Si)O_2$. Исключение составляет к-полевой шпат, энергия решетки которого на единицу остова оказывается меньше, чем кварца SiO_2 . Другие исключения появятся, если включить в рассмотрение и железистые разновидности магниевых минералов, например, фаялит Fe_2SiO_4 . Известно, что первые порции оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$ всегда богаче магнием, а более поздние — железом. Это означает, что кристаллизация идет в последовательности $Mg_2SiO_4 \rightarrow Fe_2SiO_4$, в которой понижаются температуры плавления (1890 и 1205° С соответственно). Но порядок энергии решеток обратный: $U(Mg_2SiO_4) = 4933$ ккал/моль, $U(Fe_2SiO_4) = 4962$ ккал/моль (см. табл. VIII.8).

Полностью противоречит закону Ферсмана правая сторона ряда Боуэна: энергия решетки анортита $CaAl_2Si_2O_8$ (10 372) значительно меньше, чем энергия решетки альбита $NaAlSi_3O_8$ (11 473), хотя температура плавления первого много выше: 1553 и 1118° С соответственно. В 1949 г. Л. В. Таусон [24] нашел, что энергия решетки в расчете на 1 г-атом кислорода повышается сверху вниз как в правой, так и в левой частях схемы Боуэна. Из этого он сделал вывод, что «наибольшей энергией решетки и наибольшей устойчивостью обладают конечные продукты кристаллизации», что находится в прямом противоречии как с законом Ферсмана, так и с ходом температуры плавления минералов (термической устойчивости), которая, как правило, падает к конечным членам схемы Боуэна.

Возникшее противоречие, как нетрудно видеть, имеет прямое отношение к тому факту, что энергия решетки вообще часто находится в обратной корреляции с температурами плавления (см. рис. 83—85). Как было уже неоднократно отмечено нами, основная причина отсутствия ожидаемых корреляций свойств со значениями энергий решеток неполностью ионных соедине-

ний и заключается именно в том, что энергия решетки не может рассматриваться в этих случаях как правильная мера энергетической прочности. По отношению к силикатам эта точка зрения была ранее со всей определенностью высказана в работах В. И. Лебедева [25]. Поэтому мы предложили в работе [29] использовать энергетическую характеристику, точно определяющую суммарную энергию связей кристалла, — энергию атомизации. В [26] были рассчитаны энергии атомизации для многих силикатов. Обращаясь к этим данным, находим следующее объяснение последовательности кристаллизации в схеме Боуэна.

Ход энергий атомизации форстерита Mg_2SiO_4 (947 ккал) и фаялита (903) хорошо согласуется с более ранней кристаллизацией магнезиального оливина. Для сравнения форстерита Mg_2SiO_4 и энстатита $MgSiO_3$ из-за их различной стехиометрии следует использовать приведенные значения E' — долю E за вычетом энергии атомизации SiO_2 и приходящуюся на 1 *г-атом* катиона. Тогда получим значения 251 и 247 ккал соответственно (см. табл. VIII.8), что объясняет более низкую температуру плавления энстатита (протоэнстатит, $T_{пл}$ (инконгр.) = 1557° C), чем форстерита, и его более позднюю кристаллизацию. Для других орто- и метасиликатов аналогичные выводы были получены в работе [20]. Особенно простая картина для правой части схемы Боуэна: энергия атомизации анортита $CaAl_2Si_2O_8$ (1903 ккал) заметно выше, чем у альбита $NaAlSi_3O_8$ (1849 ккал) (значения $E' = 185$ и 143 ккал соответственно), что хорошо согласуется с более ранней кристаллизацией Са-плагиоклазов. Эти факты, конечно, вполне соответствуют приближенному постоянству отношения $E'/T_{пл}$, установленному ранее.

Энергетический анализ последовательности кристаллизации из силикатных расплавов, проведенный выше, позволяет сформулировать закон А. Е. Ферсмана в его современной форме: последовательность кристаллизации из расплава следует порядку понижения энергий атомизации. Таким образом, одна из основных идей А. Е. Ферсмана в III томе «Геохимии», а именно, что каждой стадии геохимического процесса соответствует свой энергетический уровень (учение о «парагене»), получает новую основу. По-видимому, предстоит большая работа для развития этого направления геохимической мысли до такой степени детализации, которую ему стремился придать его создатель.

3. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

Твердость

С точки зрения термодинамики и физико-химической механики, мерой твердости является удельная свободная поверхностная энергия твердого тела, т. е. энергия, затрачиваемая на образование единицы поверхности. Если для разделения кристалла на две части при поверхности разрыва s (так, что общая поверхность после расщепления увеличивается на $2s$) требуется приложить энергию E_s , то удельная поверхностная энергия

$$\sigma = E_s/2s. \quad (\text{VIII.5})$$

Для разных граней кристалла (hkl) значения σ_{hkl} различны, поэтому твердость — анизотропное свойство. Так, удельная поверхностная энергия кристалла NaCl наименьшая для граней куба ($\delta_{100} < \sigma_{110} < \sigma_{111} < \dots$), и он расщепляется вдоль этих поверхностей. Точная теория твердости должна учитывать таким образом ее анизотропию.

Если допустить, что в кристалле межатомные силы действуют на коротком расстоянии (как будет ясно позже, при рассмотрении твердости такое допущение почти всегда вполне пригодное), то нетрудно получить представление

о величине поверхностной энергии. Рассмотрим, согласно Херрину [27], кристалл с координационным числом ν для каждого атома. Тогда количество связей в кристалле, состоящем из N атомов (N — число Авогадро) будет равно $\frac{\nu}{2} N$ (так как одна связь приходится на два соседних атома). Энергия отдельной связи равна энергии атомизации, деленной на общее число связей

$$e = 2E/\nu N. \quad (\text{VIII.6})$$

Пусть в кристалле с гранецентрированной кубической решеткой поверхность разрыва проходит по плоскости (111). Каждый атом на этой плоскости связан с шестью соседями в плоскости, тремя соседями снизу и тремя соседями сверху. Тогда при образовании поверхности разрываются по три связи у каждого атома. Поскольку при раскалывании образуются две поверхности, то число разорванных связей на каждый атом равно $3/2$. Поэтому энергия образования поверхности в расчете на один атом будет

$$\frac{3}{2} e = 3E/\nu N. \quad (\text{VIII.7})$$

Если на плоскости (111) имеется n атомов на 1 см^2 , то энергия образования единицы поверхности

$$\sigma_{111} = 3nE/\nu N. \quad (\text{VIII.8})$$

Число атомов (или связей) на единице поверхности, очевидно, пропорционально $1/R^2$, где R — межатомное расстояние. Тогда вообще

$$\sigma = kE/R^2 \quad (\text{VIII.9})$$

(k — некоторый коэффициент). Отсюда следует, что величина поверхностной энергии должна быть пропорциональна энергии атомизации. В табл. VIII.9 приведено сопоставление поверхностных энергий отдельных граней нескольких кристаллов [33], энергии атомизации E и величины E/R^2 . Можно

Т а б л и ц а VIII.9

Соотношение поверхностной энергии и энергии атомизации для некоторых соединений

Соединение	Плоскость	$\sigma, \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	E/R^2	Соединение	Плоскость	$\sigma, \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	E/R^2
NaCl	(100)	300	153	19	CaF ₂	(111)	450	351	63
LiF	(100)	340	203	50	BaF ₂	(111)	280	353	49
MgO	(100)	1200	239	54	CaCO ₃	(1010)	230	299(E')	23

видеть, что σ_{hkl} в общем коррелирует с E и особенно с E/R^2 , хотя последняя величина характеризует твердость в изотропном приближении. Для CaCO₃ используется значение E' и расстояние R между Ca и центром аниона CO₃²⁻ (3,64 Å), так как твердость, как и термическая устойчивость, определяется энергией слабой связи. Оказывается, что несмотря на большую энергию связи Ca — CO₃, чем связи Mg — O, значение E'/R^2 для кальцита значительно меньше, чем для периклаза, что хорошо согласуется с много меньшей поверхностной энергией (и твердостью) первого.

Б. Ф. Ормонт показал [28], что для кубических кристаллов

$$\sigma_{hkl} = k_{hkl} \frac{E}{a^2}, \quad (\text{VIII.10})$$

где E — энергия атомизации кристалла, k_{hkl} — структурная постоянная

поверхностной энергии (различная для разных hkl), a — параметр элементарной ячейки. Эта теория позволила правильно предсказать значения микротвердости различных граней простейших кристаллов.

С другой стороны, независимо от термодинамического анализа, в кристаллохимии и минералогии давно существует эвристическая теория, в которой твердость (по относительной десятибалльной шкале Мооса) рассматривается в первом приближении как изотропное свойство. В различных вариантах этой теории основой является соотношение

$$H_M = \alpha \frac{z_M z_X}{R^m}, \quad (\text{VIII.11})$$

где H_M — твердость по Моосу, α — некоторая эмпирическая константа, z_M и z_X — заряды (валентности) катиона M и аниона X , R — межатомное расстояние. По Э. Фридриху [29] показатель степени $m = 2$, т. е. выражение (VIII.11) оказывается подобным закону Кулона. Фридрих пришел к такому выводу: «электростатическое притяжение атомов является, таким образом, причиной твердости тела... атомные решетки ведут себя так, как если бы они были ионными». В исследованиях В. М. Гольдшмидта [30,31] показатель m колебался в широких пределах — от 4–6 для структуры типа NaCl до 5–15 для структуры типа ZnS и алмаза. А. Е. Ферман [14] сделал попытку заменить $z_M z_X / R$ на сумму ВЭКов ионов M и X . Эта линия изучения твердости была доведена до большой степени детализации в работах А. С. Поваренных [32]. Согласно этому автору

$$H_M = ak \frac{z_M z_X}{R^2} \beta \gamma. \quad (\text{VIII.12})$$

Здесь k — коэффициент прочности связи, β — коэффициент ослабления прочности связи за счет не участвующих в связи валентных электронов, γ — коэффициент плотности упаковки, учитывающий координационное число электроположительного атома. Большое число параметров, в основном эмпирического характера, очень затрудняет применение формулы (VIII.12). Можно думать, что необходимость, по крайней мере, в части из этих параметров будет устранена использованием непосредственной меры прочности связи — энергии атомизации кристалла E . Поэтому мы обращаемся к анализу выражения

$$H = \alpha \frac{E}{R^2} \quad (\text{VIII.13})$$

типа формулы (VIII.9), в которой предполагается, что удельная поверхностная энергия σ (а, следовательно, и твердость H) пропорциональна поверхностной плотности энергии межатомного взаимодействия E/R^2 .

В табл. VIII.10 значения твердости по шкале Мооса H_M и микротвердости H (в кг/мм^2), связанные уравнением М. М. Хрущева [34] $H_M = 0,7 \sqrt[3]{H}$, сопоставлены с величинами E/R^2 для некоторых соединений.

Твердость соединений с островными комплексными анионами, таких как ортосиликаты, определяется прочностью слабейшей, т. е. внешнесферной, связи $M-X$, поэтому для них рассчитывается отношение E'/R^2 , где E' — доля энергии атомизации за вычетом энергии атомизации кислотного ангидрида (см. предыдущий раздел). На рис. 86 значения E/R^2 отложены против значений твердости H (кг/мм^2). Можно видеть, что для отдельных групп соединений существуют обычно простые линейные зависимости. Если же сравнивать отдельные группы соединений друг с другом, то легко заметить, что для более ионных соединений угол наклона прямой $E/R^2 - H$ значительно более крутой, чем для ковалентных. Связь между H и E/R^2 может быть

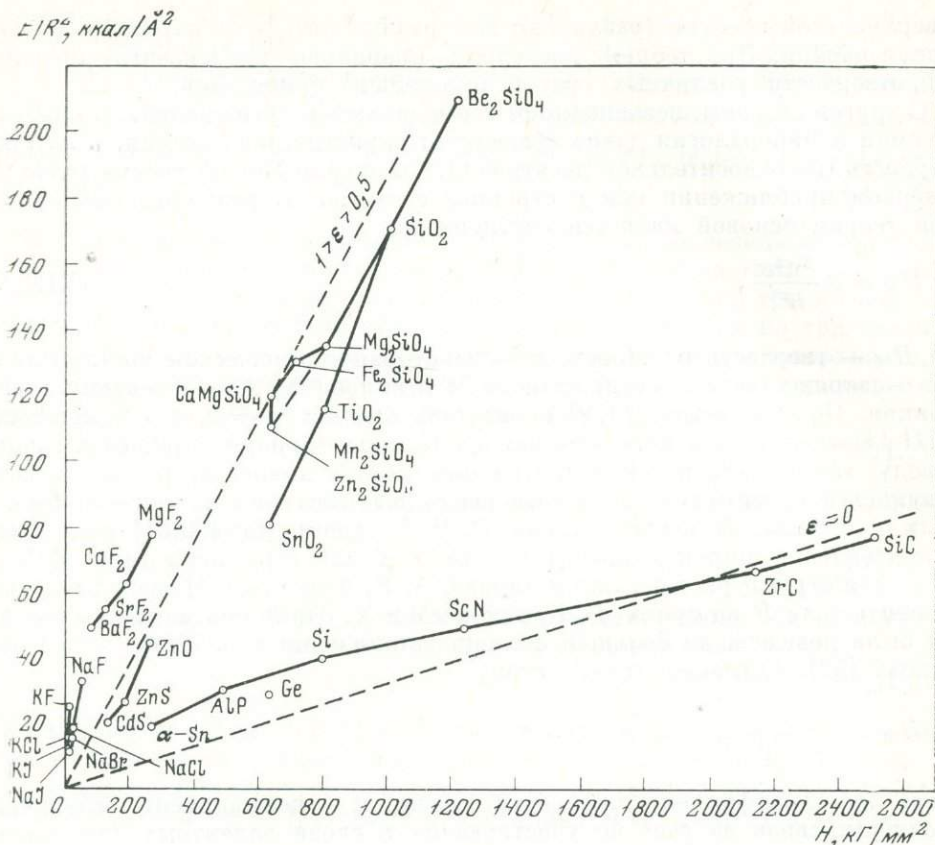


Рис. 86. Корреляция между твердостью и «поверхностной плотностью» энергии атомизации для существенно ионных ($1 > \epsilon > 0,5$) и ковалентных ($\epsilon = 0$) соединений

аппроксимирована для существенно ионных ($1 > \epsilon > 0,5$) соединений выражением

$$H = \frac{5E}{R^2}, \quad (\text{VIII.14})$$

а для ковалентных ($\epsilon \simeq 0$) выражением

$$H = \frac{30E}{R^2}. \quad (\text{VIII.15})$$

Зависимость твердости от энергии атомизации и степени ионности связи может быть записана в очень грубом приближении следующим образом:

$$E/H \simeq 0,03 (1 + 6\epsilon), \quad (\text{VIII.16})$$

поскольку межатомные расстояния (см. табл. VIII.10) меняются сравнительно мало. Из (VIII.16) следует, что твердость кристаллов, обладающих одним и тем же значением E , резко возрастает с ростом ковалентности связи (уменьшением ϵ). Это обстоятельство было ранее особо подчеркнуто в работах А. С. Поваренных [32, 35]. Кроме того, сравнение (VIII.16) и (VIII.4) показывает, что термическая и механическая устойчивости кристаллов изменяются симбатно друг другу (хотя рост твердости с увеличением E и ϵ гораздо более значительный, чем температура плавления). Этот факт также многократно отмечали ранее. Добавим, что тот же вывод должен быть следствием гипотезы плавления в результате потери кристаллом механической устойчивости.

Т а б л и ц а VIII.10

Соотношение твердости и поверхностной плотности энергии атомизации

Соединение	Твердость		E, ккал/моль	R, Å	$\frac{E}{R^2}$	E', ккал/моль	$\frac{E'}{R^2}$
	H _M	H, кг/мм ²					
LiF	3,50	120	203	2,01	50	—	—
LiCl	2,75	60	163	2,57	25	—	—
LiBr	2,50	45	148	2,74	20	—	—
NaF	2,75	60	181	2,31	34	—	—
NaCl	2,25	30	153	2,81	19	—	—
NaBr	2,25	30	139	2,93	16	—	—
NaI	2,00	20	120	3,23	11	—	—
KF	2,00	20	175	2,66	25	—	—
KCl	1,75	15	155	3,14	16	—	—
KBr	1,75	15	142	3,29	13	—	—
CuCl	2,25	30	143	2,34	26	—	—
CuBr	2,25	30	133	2,46	22	—	—
CuI	2,25	30	143	2,62	20	—	—
AgCl	2,50	45	124	2,77	16	—	—
AgBr	2,50	45	118	2,88	14	—	—
AgI	2,00	20	108	2,80	14	—	—
MgF ₂	4,50	270	318	2,01	79	—	—
CaF ₂	4,00	190	352	2,36	63	—	—
SrF ₂	3,50	130	348	2,50	56	—	—
BaF ₂	3,00	80	353	2,68	49	—	—
MgO	5,50	490	239	2,10	54	—	—
CaO	4,00	190	254	2,40	44	—	—
SrO	3,50	130	240	2,57	36	—	—
BaO	3,00	80	240	2,76	32	—	—
ZnO	4,50	270	174	1,96	45	—	—
ZnS	4,00	190	145	2,34	26	—	—
CdS	3,50	130	126	2,52	20	—	—
Cu ₂ O	4,00	190	262	1,84	77	—	—
Cu ₂ S	2,50—3,0	45—80	247	2,26	48	—	—
Ag ₂ S	2,0—2,50	20—45	208	2,56	32	—	—
SiO ₂	7,00	1000	445	1,61	171	—	—
TiO ₂	6,50	800	449	1,97	116	—	—
SnO ₂	6,00—6,50	630—800	330	2,05	79	—	—
Al ₂ O ₃	9,00	2100	728	1,92	197	—	—
Cr ₂ O ₃	8,50	1800	641	2,00	160	—	—
Fe ₂ O ₃	6,75	900	474	1,98	121	—	—
AlP	5,50	490	(170)	2,34	31	—	—
ScN	7,50	1230	262	2,30	50	—	—
Si	6,50	800	222	2,34	41	—	—
ZrC	~9,0	2130	362	2,33	67	—	—
α-Sn	~4,5	270	144	2,79	19	—	—
SiC	9,5	2500	274	1,87	78	—	—
C	10,0	2900	342	1,54	144	—	—
Ge	6,0	630	180	2,43	30	—	—
FeTiO ₃	~6,0	630	686	2,07	160	235	56
CaTiO ₃	~6,5	800	736	2,30	139	287	54

Т а б л и ц а VIII. 10 (окончание)

Соединение	Твердость		E , ккал/моль	R , Å	$\frac{E}{R^2}$	E' , ккал/моль	$\frac{E'}{R^2}$
	H_M	H , кг/мм ²					
Be_2SiO_4	7,5	1200	1003	1,63	377	558	210
Mg_2SiO_4	6,5—7,0	800—1000	947	1,93	254	502	135
Fe_2SiO_4	6,25	710	903	1,95	237	498	131
Mn_2SiO_4	6,0	630	898	2,02	220	453	110
Zn_2SiO_4	6,0	630	809	1,82	245	364	110
$CaMgSiO_4$	5,5—6,0	490—630	963	2,09	221	518	119

Однако при более детальном анализе обнаруживаются существенные различия в поведении механической и термической устойчивости. Если сравнивать между собой вещества с одним типом формулы, близкими R , но с различным характером химической связи, то при увеличении ковалентности падает температура плавления (см. предыдущий раздел), но обычно возрастает твердость. Это можно видеть на рис. 87 из работы А. С. Поваренных [18]. Таким образом, рост ионной составляющей в энергии атомизации в подобных случаях повышает термическую устойчивость, но снижает механическую прочность кристалла.

Насколько нам известно, объяснение этому обстоятельству еще не было найдено. На наш взгляд, его следует искать в неодинаковом влиянии на различные составляющие E процессов термического и механического разрушения кристалла. В расплаве сохраняются связи в ближайшем окружении данного атома (т. е. сохраняются короткодействующие ковалентные силы) и, как следует из квазикристаллической модели расплава, рвутся лишь дальнедействующие, т. е. существенно ионные, взаимодействия между отдельными довольно крупными ассоциациями атомов. При механическом разрушении,

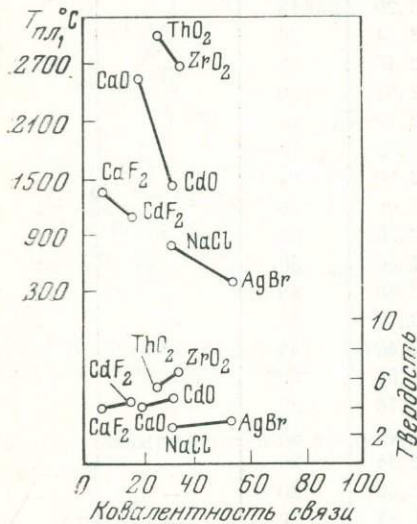


Рис. 87. Зависимость твердости и температуры плавления некоторых соединений от степени ковалентности химической связи

наоборот, нужно разорвать связи ближайших соседей (по обе стороны поверхности разрыва), причем взаимодействия с дальними соседями (т. е. электростатические взаимодействия) в основном сохраняются. Эти рассуждения приводят к заключению, что относительная роль ионной E_i и ковалентной E_k составляющих совершенно различна в обоих явлениях: плавлением управляет преимущественно ионная составляющая E_i , а твердостью — ковалентная E_k . На этой основе в будущем можно надеяться установить более точные корреляции свойств с энергией межатомного взаимодействия.

Сжимаемость

Сжимаемость ионных кристаллов — свойство, связь которого с энергией решетки хорошо известна (см. раздел 1 главы I). Расчеты изменения объема с давлением по ионной модели хорошо согласуются с опытом для наиболее ионных веществ, но при отклонении характера связи от ионного (например,

для CdO) наблюдаются систематические расхождения теории с опытом (раздел 5 главы I). Из-за отсутствия достаточно развитой теории энергии атомизации как функции межатомных расстояний (или объема ячейки) подобные расчеты нельзя провести для существенно ковалентных веществ. Поэтому полезно наметить приближенные корреляции хорошо известных свойств кристаллов с их сжимаемостью.

После подстановки уравнения (I.9) в (I.32) получим для коэффициента сжимаемости β ионных кристаллов соотношение

$$\beta = -\frac{9V}{nU}, \quad (\text{VIII.17})$$

где n — показатель отталкивания, U — энергия решетки, V — объем моля вещества. Предположим далее вслед за рядом авторов (например, [36]), что энергия атомизации E может быть приближенно представлена как степенная функция объема в форме

$$E = -\frac{a}{V^m} + \frac{b}{V^n}. \quad (\text{VIII.18})$$

Степень потенциала отталкивания должна быть выше степени потенциала притяжения $n > m$ (чтобы функция имела минимум). Находим после дифференцирования

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{d^2V}{dE^2} \right) = -\frac{1}{mU} \frac{V}{E}. \quad (\text{VIII.19})$$

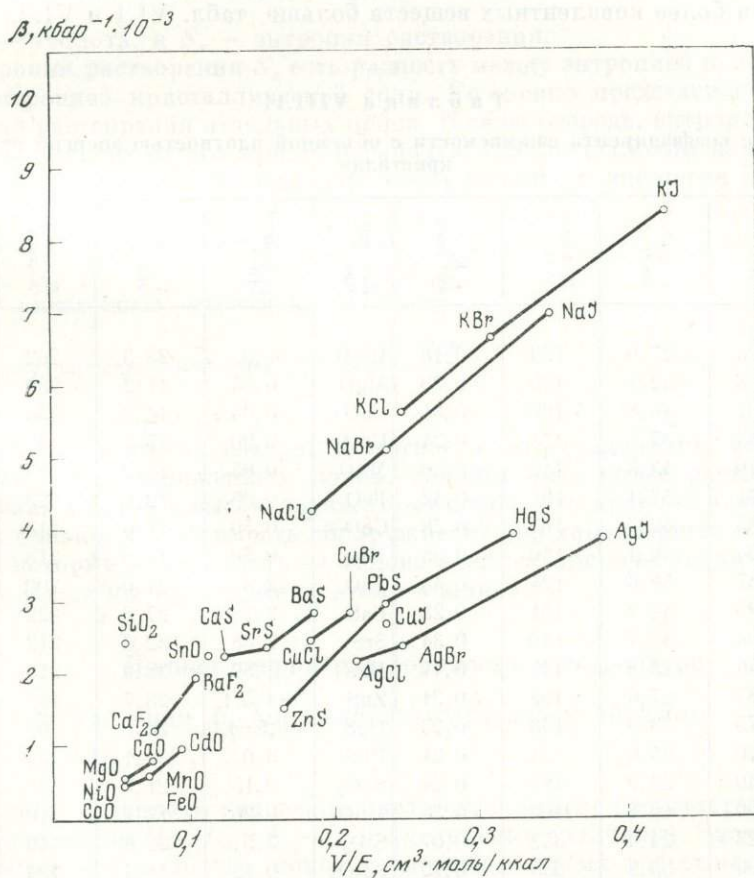


Рис. 88. Корреляция сжимаемости и «объемной плотности» энергии атомизации

Отсюда

$$E = p \frac{V}{\beta}, \quad (\text{VIII.20})$$

где $p = -1/mn$.

Из (VIII.19) следует, что сжимаемость увеличивается с уменьшением объемной плотности энергии связи E/V . Поскольку $E/V \sim E/R^3$, то из сравнения (VIII.19) и (VIII.13) следует также, что твердость и сжимаемость кристалла — свойства, которые изменяются в противоположных направлениях, что довольно очевидно и из общих соображений.

В табл. VIII.11 и на рис. 88 приведены примеры корреляции величины V/E и β . Приблизительно зависимость между этими свойствами может быть выражена в виде:

$$\beta (\text{кбар}^{-1} \cdot 10^{-3}) \simeq 20 V/E. \quad (\text{VIII.21})$$

Отклонения от этой зависимости довольно значительны и связаны с различной плотностью упаковки при различных координационных числах (повышение сжимаемости при уменьшении к. ч., пример — SiO_2 по сравнению с SnO_2) и с относительным уменьшением сжимаемости при росте ковалентного характера связи (сравните MgO — NiO , CaO — MnO) в противоположность увеличению твердости в этом направлении. Последнее свидетельствует также о более быстром изменении энергии атомизации более ковалентных веществ с изменением расстояния R . Действительно, показатели отталкивания $1/r$ для более ковалентных веществ больше табл. VI.1 и VI.2.

Т а б л и ц а VIII.11

Соотношение коэффициента сжимаемости с объемной плотностью энергии атомизации кристалла

Соединение	β , кбар ⁻¹ · 10 ⁻³	V , см ³ /моль	E , ккал/моль	V/E , см ³ /ккал	Соединение	β , кбар ⁻¹ · 10 ⁻³	V , см ³ /моль	E , ккал/моль	V/E , см ³ /ккал
NaCl	4,26	27,0	153	0,18	Cu ₂ O	1,9	23,3	262	0,09
NaBr	5,08	32,1	139	0,23	MgO	0,55	11,2	239	0,05
NaI	7,07	40,8	120	0,34	CaO	0,84	16,7	254	0,07
KCl	5,63	37,5	155	0,24	CdO	0,90	15,5	148	0,10
KBr	6,70	43,3	142	0,30	MnO	0,65	13,2	218	0,06
KI	8,54	53,1	125	0,42	FeO	0,65	12,0	223	0,05
RbCl	6,65	42,9	152	0,28	CoO	0,50	11,6	218	0,05
RbBr	7,94	49,1	140	0,35	NiO	0,50	11,0	218	0,05
RbI	9,57	59,6	124	0,48	SnO	2,3	21,0	200	0,11
CsCl	5,95	42,2	151	0,28	CaS	2,28	27,5	222	0,12
CsBr	7,06	47,7	140	0,34	SrS	2,38	32,5	212	0,15
CuCl	2,46	23,8	143	0,17	BaS	2,89	38,9	213	0,18
CuBr	2,87	27,6	133	0,21	ZnS	~1,5	23,7	146	0,16
CuI	2,75	33,3	143	0,23	HgS	~3,5-4,0	30,0	94	0,32
AgCl	2,20	25,6	124	0,21	PbS	3,0	31,1	135	0,23
AgBr	2,40	28,9	118	0,24	SnO ₂	0,15	21,7	330	0,06
AgI	4,00	40,8	108	0,38	MnO ₂	0,20	17,1	310	0,06
CaF ₂	1,23	24,4	352	0,07	SiO ₂	2,5	23,6	449	0,05
BaF ₂	1,96	35,5	353	0,10	Al ₂ O ₃	0,32	11,4	734	0,02
Ag ₂ S	3,2	17,5	208	0,08	Cr ₂ O ₃	0,30	13,4	641	0,02

4. РАСТВОРИМОСТЬ

Общая термодинамика растворения

Условие равновесия системы, содержащей кристаллическую соль и насыщенный (водный) раствор, записывается в виде

$$\mu (\text{MX}, \text{кр}) = \mu (\text{M}^+, \text{раств}) + \mu (\text{X}^-, \text{раств}), \quad (\text{VIII.22})$$

где μ — химические потенциалы твердой соли и ионов в водном растворе. Поскольку

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c, \quad (\text{VIII.23})$$

где c — концентрация (точнее, активность) иона в насыщенном растворе, то

$$-\Delta\mu^0 = \mu_{\text{MX}}^0 - \mu_{\text{M}^+}^0 - \mu_{\text{X}^-}^0 = RT \ln c_+ c_-. \quad (\text{VIII.24})$$

Если раствор не содержит комплексов, то концентрации ионов равны между собой. Следовательно,

$$-\Delta\mu^0 = -\Delta G^0 = 2 RT \ln c. \quad (\text{VIII.25})$$

Для полностью диссоциированной соли концентрация c равна растворимости. Если соль диссоциирует на n ионов, то

$$nRT \ln c = -\Delta G_s^0 = L_s + TS_s, \quad (\text{VIII.26})$$

где L_s — теплота, а S_s — энтропия растворения.

Энтропия растворения S_s есть разность между энтропией ионов в растворе и энтропией кристаллической соли. Ее можно представить как сумму энтропий растворения отдельных ионов. В свою очередь, энтропия растворения иона зависит от его заряда и радиуса. Эти зависимости для некоторых типов ионов могут быть выражены следующими уравнениями [37, 38]:

$$\text{для однозарядных катионов } S_s^i = 34,3 - \frac{26,8}{r_i};$$

$$\text{для однозарядных анионов } S_s^i = 40,8 - \frac{66}{r_i};$$

$$\text{для двухзарядных катионов } S_s^i = 29,2 - \frac{49,6}{r_i}.$$

Из этих уравнений следует, в частности, что соединения, состоящие из крупных и малозаряженных ионов, должны быть более растворимы, чем соединения мелких и высокозаряженных ионов. Это правило в общем выполняется, однако растворимость обнаруживает ряд характерных особенностей, понять которые можно лишь на основе анализа природы теплоты растворения L_s . Ниже мы переходим к этому анализу.

Ионная теория растворимости электролитов

Теплота растворения L_s определяется следующим образом

$$L_s = L_K + |L_A - U, \quad (\text{VIII.27})$$

где L_K и L_A — теплоты гидратации катиона и аниона соответственно, а U — энергия решетки (L_K , L_A и U — положительные величины). Значения теплот гидратации большинства ионов в настоящее время известны и приводятся в таблицах [38]. Существенно, что L_K и L_A могут быть приближенно

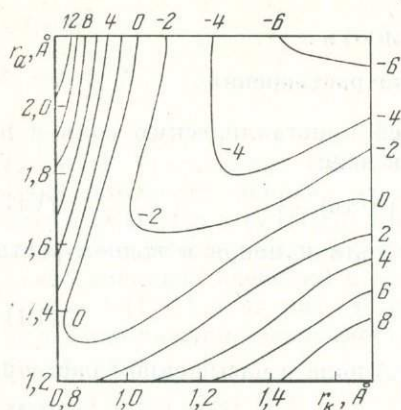


Рис. 89. Зависимость теплоты растворения L_s соединений типа M^+X^- от соотношения радиусов катиона и аниона

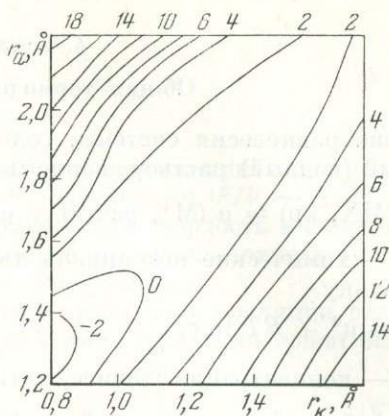


Рис. 90. Зависимость свободной энергии растворения $-\Delta G_s$ соединений типа M^+X^- от соотношения радиусов катиона и аниона

выражены как функции зарядов и радиусов ионов [38]:

$$L_i = \frac{165,5 \cdot z_i^2}{r_i + l}, \quad (\text{VIII.28})$$

где l — эмпирическая поправка к уравнению Борна — Бьеррума, величина постоянная и равная 0,4 для анионов и 0,8 А для катионов. Поскольку U — функция тех же величин (см. уравнение Капустинского (I.38)), то теплота растворения L_s в ионном приближении зависит от зарядов и радиусов отдельных ионов. Такие зависимости для разных сочетаний зарядов и радиусов изображаются на диаграммах [39]. Одна из них — для соединений типа M^+X^- — показана на рис. 89. На следующем рис. 90 показана соответствующая диаграмма зависимости свободной энергии растворения ΔG_s от ионных радиусов для соединений M^+X^- . Можно видеть, что области минимальных и максимальных величин на обеих диаграммах практически совпадают, поэтому именно теплоты растворения следует считать ответственными за большую или меньшую растворимость соединения. Энтропия растворения играет второстепенную роль, если ограничиться лишь качественным аспектом явления.

Из рис. 89 и 90 следует, что минимальной растворимостью должны характеризоваться соединения M^+X^- , попадающие на диагональный хребет, т. е. соли, состоящие из ионов с отношением радиусов $r_k/r_a \approx 0,7$. Для соединений типа $M^{2+}X_2^-$ минимальная растворимость, по К. Б. Яцимирскому [38], достигается при $r_k/r_a \approx 1,1$.

В табл. VIII.12 приведены экспериментальные данные по растворимости галогенидов, окислов и сульфидов элементов I группы периодической системы [40,41]. Можно убедиться в том, что растворимость щелочных галогенидов хорошо предсказывается ионной теорией, рассмотренной выше. Минимальной растворимостью в ряду фторидов обладают LiF ($r_k/r_a = 0,5$) и NaF ($r_k/r_a = 0,73$), в ряду хлоридов — KCl ($r_k/r_a = 0,73$), бромидов — KBr ($r_k/r_a = 0,68$), иодидов — CsI ($r_k/r_a = 0,76$).

Растворимость галогенидов металлов подгруппы меди, Cu^I и Ag^I , с позиций ионной теории должна быть подобна растворимости галогенидов, близких по ионным размерам Na^+ и K^+ . Однако, как видно из табл. VIII.12, положение совершенно иное. Хорошо растворимы только фториды (CuF , AgF),

хотя для них отношение радиусов близко к 0,7 ($r_{\text{Cu}^+}/r_{\text{F}^-} = 0,74$). Если окислы и сульфиды Na и K хорошо растворимы, то окисел и сульфид Ag^{I} растворимы очень слабо.

Табл. VIII.13 показывает, что для соединений элементов II группы наблюдается во многом аналогичная ситуация: плохо растворимые сульфаты Ca и Sr должны быть сопоставлены с очень хорошо растворимыми сульфатами близких по размерам Cd и Hg. Наоборот, относительно хорошо растворимы

Т а б л и ц а VIII.12

Растворимость (в вес. % при 25° С) галогенидов, окислов и сульфидов щелочных металлов и металлов побочной подгруппы I группы таблицы Д. И. Менделеева

Анионы	Катионы главной подгруппы					Катионы побочной подгруппы		
	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	Cu+	Ag+	Cu ²⁺
F ⁻	0,132	3,98	50,41	66,08	85,41	—	64,2	Слабо раств.
Cl ⁻	45,85	26,43	26,20	48,50	65,77	1,50	0,0195	43,60
Br ⁻	61,61	48,60	40,65	53,35	55,25	—	0,0035	55,80
I ⁻	61,90	64,76	59,8	62,05	46,12	—	0,00034	1,407
O ²⁻	—	Гидролиз	Раств.	—	—	—	0,022	Нераств.
S ²⁻	—	17,86	»	—	—	—	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$

Т а б л и ц а VIII.13

Растворимость (вес. % при 25° С) некоторых соединений металлов II группы таблицы Д. И. Менделеева

Анионы	Катионы главной подгруппы				Катионы побочной подгруппы		
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
SO ₄ ²⁻	26,7	0,274	0,0135	0,026	36,67	43,44	Разлаг.
OH ⁻	0,098	0,17	2,16	4,47	Нераств.	0,0157	0,59
O ²⁻	Нераств.	Слабо раств.	0,85	Раств.	0,1	$2 \cdot 10^{-7}$	0,518
S ²⁻	Гидролиз.	Слабо раств.	Раств.	6,48	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-13}$ $-9 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$

окислы и сульфиды Ca и Sr, но почти нерастворимы окислы и сульфиды Cd и Hg.

Эти примеры показывают, что ионная теория растворимости не обладает необходимой общностью. Довольно очевидно, что отклонения от ее предсказаний, основанных на соотношении зарядов и радиусов ионов, связаны с отклонениями химической связи от предельно ионного типа. Действительно, соединения металлов подгрупп меди и цинка существенно более ковалентны, чем соединения металлов главных подгрупп.

Довольно давно была сделана попытка качественно учесть эти отклонения с помощью концепции поляризуемости ионов. Эта попытка принадлежит в основном К. Фаянсу [42]. Напомним, что в рамках этой концепции энергия решетки представлялась как сумма собственно ионной энергии U_0 и энергии поляризации $(\gamma - 1) U_0$: $U = U_0 + (\gamma - 1) U_0$ (раздел 7, глава I). Учет этого второго эффекта позволил дать ряд объяснений растворимости солей. Так, если отрицательный ион поляризуется труднее, чем вода, как в случае F⁻, то теплота гидратации катиона за счет поляризации воды растет быстрее, чем энергия решетки, и соединения этого иона с сильнополяризу-

щими катионами (Cu^+ , Ag^+) будут более растворимы, чем соединения фтора с менее поляризуемыми катионами (Li^+ , Na^+ , K^+). Напротив, так как Cl^- , Br^- , I^- поляризуются легче, чем H_2O , то энергия решетки соединений этих анионов с сильнополяризуемыми катионами растет из-за эффекта поляризации быстрее, чем теплота гидратации, и растворимость этих соединений падает по сравнению с той, какую следовало ожидать из ионной теории.



Рис. 91. Схема, иллюстрирующая влияние фактора поляризуемости на растворимость

То же самое можно сказать и при сравнении растворимости окислов и сульфидов металлов главной и побочной подгруппы I группы, учитывая, что S^{2-} и O^{2-} поляризуются легче воды.

Ион SO_4^{2-} поляризуется труднее, чем вода, поэтому сульфаты щелочноземельных металлов менее растворимы, чем сульфаты металлов побочных подгрупп (BaSO_4 , SrSO_4 и CaSO_4 по сравнению с ZnSO_4 , CuSO_4 и т. д.).

Гидроксил-ион сильнее склонен к поляризации, чем вода, и приближается по этой характеристике к Cl^- . Поэтому следует ожидать, что гидроокиси металлов побочных подгрупп будут труднее распадаться на ионы (т. е. слабее растворяться), чем гидроокиси металлов главных подгрупп. Это подтверждается данными табл. VIII.13. По этой же причине растворы солей Cu , Ag , Zn , Hg сильнее гидролизуются, чем растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов. На рис. 91 показана схема, иллюстрирующая влияние фактора поляризуемости на растворимость [16]. Случаи A и D на этой схеме, соответствующие, с одной стороны, соединениям с наиболее сильной поляризацией (A), а с другой стороны, с наименьшей поляризацией (D), относятся к сочетаниям с минимальной растворимостью.

Однако с позиций концепции поляризуемости было трудно объяснить некоторые факты, например, нерастворимость MgO . Ниже мы попытаемся рассмотреть растворимость на основе более общей и более современной энергетической теории — концепции жестких и мягких кислот и оснований (см. главу VII).

Растворимость с точки зрения принципа ЖМКО

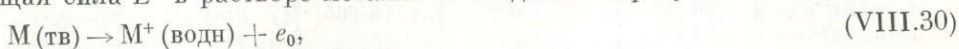
Уравнение (VIII. 27) может быть переписано в виде

$$L_s = L_k + L_a - \sum_M I + \sum_X F - E, \quad (\text{VIII.29})$$

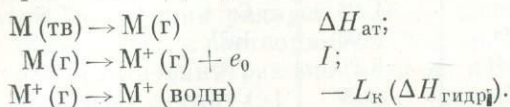
так как $U = E + \sum_M I - \sum_X F$ (см. уравнение I.91), $\sum_M I$ — сумма потенциалов ионизации катиона, $\sum_X F$ — сумма значений сродства к электрону аниона¹. Заметим, что алгебраические суммы $(L_k - \sum_M I)$ и $(L_a + \sum_X F)$ близко

¹ Энергия атомизации E , как и U , рассматривается как положительная величина.

соответствуют величинам жесткости ионов в растворе, определенным уравнениями (VII.10) и (VII.11). Действительно, как указано в работе Р. Дж. Пирсона [43], разность между суммой потенциалов ионизации и теплотой гидратации иона образует ряд, почти точно похожий на ряд жесткости Клопмана, приведенный в табл. VII.3. В той же работе Пирсона отмечается, что более строгое определение жесткости ионов в водном растворе практически совпадает с определением их химической активности в водной среде. Электродвижущая сила E^0 в растворе металла M создается в результате процесса:



который можно разделить на три гипотетические части:



На первых двух этапах эргия (теплота атомизации $\Delta H_{\text{ат}}$ и потенциал ионизации I) затрачивается, на третьем — освобождается теплота гидратации $L_{\text{к}}$. Таким образом, активность металла в водном растворе должна быть пропорциональна теплоте образования иона в водном растворе, которую мы обозначим ξ' (взятой с противоположным знаком) для катиона

$$\xi'_{\text{к}} = L_{\text{к}} - \Delta H_{\text{ат(к)}} - \sum_{\text{M}} I; \quad (\text{VIII.31})$$

для аниона

$$\xi'_{\text{а}} = L_{\text{а}} - \Delta H_{\text{ат(а)}} + \sum_{\text{X}} F. \quad (\text{VIII.32})$$

Отсюда из (VIII.29) имеем для теплоты растворения

$$\begin{aligned} L_{\text{s}} = L_{\text{к}} + L_{\text{а}} - \sum_{\text{M}} I + \sum_{\text{X}} F - E = & (L_{\text{к}} - \Delta H_{\text{ат(к)}} - \sum_{\text{M}} I) + \\ & + (L_{\text{а}} - \Delta H_{\text{ат(а)}} + \sum_{\text{X}} F) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{MX}) = (\xi'_{\text{к}} + \xi'_{\text{а}}) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{MX}). \end{aligned} \quad (\text{VIII.33})$$

Величины $\xi'_{\text{к}}/z$ и $\xi'_{\text{а}}/z$ (z — заряд) приводятся в табл. VIII.14 и VIII.15 для катионов и анионов соответственно. Для построения этих таблиц были использованы значения энтальпий образования ионов в водном растворе при 298° К, приведенные в справочнике [44]. Сравнение с таблицами VII.3 и VII.4 показывает, что параметры жесткости ξ и энергетические показатели активности $\xi'_{\text{к}}/z$ изменяются совершенно параллельно. Катионы с большими значениями ξ' относятся к жестким (от Li^+ до Mn^{2+}), с малыми значениями ξ' — к промежуточным, а с отрицательными значениями ξ' — к мягким. Подобным образом большие значения ξ' для анионов характеризуют одновременно и их активность и жесткость, а малые ξ' — неактивность и мягкость в водном растворе.

Рассмотрим процесс растворения кристалла MX как кислотно-основную реакцию:



Существенно, что с этой точки зрения на растворение воды (aq) играет роль одновременно и кислоты и основания (идеально амфотерный растворитель). Поэтому вода должна быть помещена в обоих рядах жесткости — в кислотном и основном. В первом она является жесткой кислотой и стоит перед Li^+ , а во втором — жестким основанием и занимает место после наиболее жестких оснований — F^- и SO_4^{2-} (табл. VIII.14, VIII.15.).

Т а б л и ц а VIII.14
Ряд жесткости катионов

Катион	ξ'	Катион	ξ'	Катион	ξ'
Жесткие		Промежуточные		Мягкие	
Li ⁺	66,55	Zn ²⁺	18,365	Pb ²⁺	-0,165
Sr ²⁺	66,50	Ce ³⁺	16,86	Tl ⁺	-1,54
Ca ²⁺	64,85	Cr ²⁺	16,60	Sn ²⁺	-2,915
Ba ²⁺	62,63	Fe ²⁺	11,06	Cu ²⁺	-7,85
Cs ⁺	61,691	Cd ²⁺	9,03	In ³⁺	-10,83
K ⁺	60,303	Mn ²⁺	8,00	Tl ³⁺	-15,66
Rb ⁺	60,042	Co ²⁺	7,00	Cu ⁺	-17,24
Na ⁺	57,469	Ni ²⁺	6,40	Hg ²⁺	-20,45
La ³⁺	56,33	Fe ³⁺	4,04	Ag ⁺	-25,234
Y ³⁺	55,90			Au ⁺	-53,1
Ce ³⁺	55,60				
Mg ²⁺	55,18				
Sc ³⁺	50,34				
Be ²⁺	48,25				
Al ³⁺	42,33				
Mn ²⁺	26,35				

Т а б л и ц а VIII.15
Ряд жесткости анионов

Анион	ξ'	Анион	ξ'	Анион	ξ'
Жесткие		Промежуточные		Мягкие	
SO ₄ ²⁻	108,66	SeO ₃ ²⁻	60,8	Br ⁻	29,05
PO ₄ ³⁻	101,7	OH ⁻	54,96	NO ₂ ⁻	25,0
CO ₃ ²⁻	80,9	NO ₃ ⁻	49,6	I ⁻	13,79
SiO ₄ ⁴⁻	80,8	Cl ⁻	39,952	S ²⁻	-5,0
F ⁻	79,79			Se ²⁻	-7,6
SO ₃ ²⁻	75,95			Te ²⁻	-12,1
SeO ₄ ²⁻	71,6				
AsO ₄ ³⁻	71,1				
H ₂ O	68,32				

По основному принципу ЖМКО (см. главу VII) указанная реакция (VIII.34) будет смещена вправо, в сторону растворения, если вода будет образовывать жесткий (ионный) гидратный комплекс (M⁺aq или X⁻aq), по крайней мере, с одним из ионов соли. В этом случае положительная величина L_s (VIII.33) будет определяться большим значением жесткости ξ' ионов в водном растворе, т. е. обеспечивается условие $\xi'_k + \xi'_a > -\Delta H \xi_{обр}$. Если же сочетание жесткий катион — жесткий анион или мягкий катион — мягкий анион представлено кристаллической солью, то ее растворимость становится минимальной: в первом случае L_s — малая положительная или отрицательная величина из-за большой отрицательной величины $\Delta H_{обр}$ (MX), во втором — из-за малой величины суммы ($\xi'_k + \xi'_a$).

Проанализируем с этих позиций некоторые реакции растворения, в основном иллюстрирующие растворимость соединений элементов I и II групп периодической системы (табл. VIII.12 и VIII.13). Из щелочных галогенидов наиболее растворимы фториды LiF и NaF, тогда как фториды Ag^I и Cu^I — наоборот, единственные хорошо растворимые галогениды элементов первой побочной группы. Реакция LiF (тв) + аq ⇌ Li⁺aq + F⁻aq смещена в сторону твердого LiF (фторид лития малорастворим), так как именно он представляет собой соединение жесткого (малого) катиона (Li⁺) и более жесткого из анионов (F⁻) (см. табл. VIII.14 и VIII.15). Здесь действует размерный эффект принципа ЖМКО, так как соль LiF состоит из сочетания маленьких по размеру ионов (см. главу VII).

При увеличении радиуса катиона размерный эффект перестает действовать столь резко, и растворимость NaF значительно больше, чем LiF. При еще большем увеличении размера катиона фториды щелочных металлов растворяются очень легко: CsF — самая растворимая из всех щелочных галогенидов соль. В этом случае роль наиболее жесткого комплекса переходит к гидратированному иону F⁻aq. Действительно, в ряду жесткости кислот вода стоит значительно выше, чем Cs⁺ и даже Li⁺. Поэтому реакция смещается в сторону образования F⁻aq, т. е. в сторону растворения соли. Любопытно, что этот переход роли наиболее жесткого комплекса от гидратированного катиона к гидратированному аниону по мере увеличения радиуса катиона отчетливо проявляется при попытке разделить теплоту растворения на анионный и катионный вклады:

$$L_s = \left(\xi'_k + \frac{\Delta H_{\text{обр}}}{2} \right) + \left(\xi'_a + \frac{\Delta H_{\text{обр}}}{2} \right) = L_s^k + L_s^a. \quad (\text{VIII.35})$$

Подобная попытка была проделана для щелочных галогенидов в работе [45]. Оказалось, что в ряду фторидов теплота растворения катиона L_s^k изменяется от 5,2 для Li⁺ до -18,9 ккал для Cs⁺ и одновременно теплота растворения F⁻ изменяется от -6,5 для LiF и до 30 ккал для CsF. Если рассмотреть ряд галогенидов с одним катионом, например, галогениды Li, то обнаружится, что теплота растворения Li⁺ также не остается постоянной и меняется в широком диапазоне от 5,2 для LiF до 38 ккал для LiF. Таким образом, можно сделать вывод, что «эффективная жесткость» иона зависит от жесткости иона-партнера, причем чем мягче партнер, тем более «жестким» в процессе растворения становится данный ион.

Теперь легко объяснить высокую растворимость AgF



образованием жесткого комплекса F⁻·aq в водном растворе, вместе с мягким комплексом Ag⁺·aq (правило максимальной полярности в принципе ЖМКО). Ясно, что выигрыш энергии при растворении AgF обеспечивается в первую очередь большим значением L_s(F⁻): поскольку Ag⁺ — значительно более мягкий катион, чем Cs⁺, то следует ожидать, что L_s(F⁻) для AgF превышает 30 ккал (CsF).

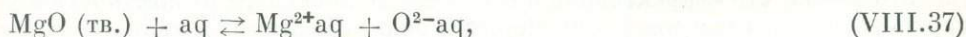
Растворимость хлоридов, бромидов и иодидов, окислов и сульфидов щелочных металлов легко объясняется тем обстоятельством, что вода — более жесткое основание, чем Cl⁻, Br⁻ и I⁻, O²⁻ и S²⁻ (см. табл. VIII.15) и, следовательно, комплексы M⁺·aq оказываются наиболее жесткими в равновесии (VIII.34), если X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻, O²⁻, S²⁻, а M⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺. В случае M⁺ = Cu⁺, Ag⁺ равновесие смещается влево, т. е. в сторону образования сочетания более мягких катиона M⁺ и аниона X⁻. Этим объясняется нерастворимость хлоридов, бромидов, иодидов, окислов и сульфидов Cu^I и Ag^I.

Несколько иначе ведут себя соединения двухвалентной меди. Cu²⁺ значительно меньше по размеру, чем Cu⁺ и в ряду жесткости катионов стоит вы-

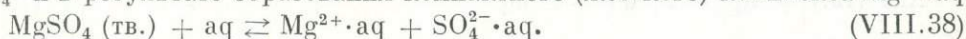
ше, чем Cu^+ и Ag^+ . Этим, а также действием большего заряда, объясняется слабая растворимость фторида CuF_2 . CuCl_2 и CuBr_2 довольно хорошо растворимы, но растворимость CuI_2 заметно уменьшается из-за перехода роли комплекса мягкого основания и мягкой кислоты к кристаллической соли. Эта тенденция увеличивается по направлению к окислу и особенно сульфиду Cu^{II} — веществу, практически нерастворимым.

Возвращаясь к соединениям элементов II группы (табл. VIII.13), снова обратим внимание на противоположное поведение главной и побочной подгрупп. Сульфаты Mg , Ca , Sr и Ba заметно менее растворимы, чем сульфаты Zn , Cd и Hg . Это легко объяснимо с позиций принципа ЖМКО, так как SO_4^{2-} — более жесткое основание, чем вода, оно стремится сохранить связь с жесткими кислотами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , (Mg^{2+}) в виде труднорастворимых солей и легко переходит в жесткий комплекс $\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{aq}$ при растворении сульфатов значительно более мягких Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

Окислы, гидроокиси и сульфиды главной подгруппы, наоборот, легче растворимы, чем соответствующие соединения побочной подгруппы, что легко понять, если учесть следующий ход уменьшения жесткости оснований: $\text{H}_2\text{O} > \text{O}^{2-} > \text{OH}^- > \text{S}^{2-}$. Положение анионов CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} и др. в ряду жесткости (табл. VIII.15) ниже SO_4^{2-} и выше H_2O объясняет, почему у карбонатов, фосфатов, силикатов исчезает резкое различие в растворимостях соединений элементов главных и побочных подгрупп, характерное для сульфатов: все соединения становятся очень слабо растворимыми. В случае фосфатов и силикатов большую роль начинают играть соотношения валентностей: нерастворимыми оказываются сочетания высокозаряженных катионов (M^{2+} , M^{3+} и т. д.) с высокозаряженными анионами (PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) — см. третье правило принципа ЖМКО (глава VII). Кажущееся исключение из этих закономерностей представляют окись и сульфат магния: MgO нерастворима, а MgSO_4 — наоборот, хорошо растворим (хотя и меньше, чем сульфаты Zn , Cd и Hg). Здесь, из-за малого размера Mg^{2+} теряет свою силу правило максимальной полярности, а вступает в действие размерный эффект. MgO нерастворима, так как представляет собой сочетание самых малых по размеру частиц в реакции



а MgSO_4 легко переходит в раствор из-за относительно большого размера SO_4^{2-} и в результате образования компактного (жесткого) комплекса $\text{Mg}^{2+}\cdot\text{aq}$

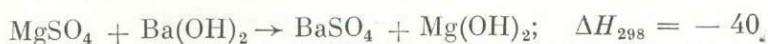


В заключение рассмотрим основные правила растворимости кристаллических соединений с позиций обычного кристаллохимического деления их на существенно ионные, полярные и существенно ковалентные соединения. На основании сказанного выше легко сделать вывод, что существенно ионные соединения обычно хорошо растворимы в воде (за исключением некоторых фторидов и сульфатов и соединений, представляющих собой сочетания малых по размеру катионов и анионов: примеры — LiF , MgO) из-за образования жестких гидратных комплексов катионом и анионом. Полярные соединения (под ними мы понимаем соединения, в которых либо металл обладает высокой электроположительностью, либо металлоид — высокой электроотрицательностью, например, AgF или CaS) также обычно хорошо растворимы благодаря образованию жесткого комплекса с водой одним из ионов соли (с большим значением ξ'). Таким образом, вода, являясь полярным растворителем, хорошо растворяет существенно ионные и полярные вещества. Это соответствует старому правилу химиков: «подобное растворяет подобное». Поэтому существенно ковалентные соединения (сочетания мягкий катион — мягкий

анион) растворяются очень слабо (примеры — ZnS , $NiAs$), а ковалентные (алмаз, сера) не растворяются практически совсем.

Возвращаясь к схеме на рис. 91, заметим, что случай D (катион слабо поляризуется, а анион труднее поляризуется, чем вода) отвечает образованию прочного (предельно жесткого) комплекса в виде труднорастворимой соли ($BaSO_4$, NaF), случай A (катион сильно поляризуется, анион легко поляризуется) — образованию существенно ковалентного (комплекс мягкий — мягкий) и труднорастворимого соединения ($AgCl$, $Mg(OH)_2$). Случаи C и B , в которых лишь один из ионов либо сильно поляризуется, либо легко поляризуется, соответствуют образованию полярных соединений (сочетанию мягкий — жесткий), наиболее благоприятному для повышенной растворимости ($Ba(OH)_2$, $NaCl$, AgF).

Напомним также (см. главу VII), что обменные реакции



направлены обычно в сторону образования наиболее ионного (NaF , $BaSO_4$) и наименее ионного ($AgCl$, $Mg(OH)_2$) соединений. Существенно, что подобные взаимодействия, играющие особенно большую роль в химии Земли, приводят к энергетически устойчивым сочетаниям, которые одновременно оказываются и наиболее трудно растворимыми. Это повышает их стабильность в природных условиях, в которых вода является основным растворителем.

5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хотя энергия атомизации принадлежит к коллективным свойствам кристалла (см. главу VI) и, следовательно, непосредственно может быть связана лишь с другими коллективными свойствами, можно показать, что и многие одноэлектронные свойства находятся в зависимости от этой универсальной характеристики. Здесь мы рассмотрим из одноэлектронных свойств только некоторые электрические и оптические свойства.

Как известно, по электропроводности твердые вещества делятся на диэлектрики, полупроводники и металлы. С точки зрения зонной теории, основное различие между ними заключается в ширине запрещенной зоны E_g — энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Если ширина запрещенной зоны больше ~ 4 эв, то кристалл является диэлектриком, если $0 < E_g < 4$ эв, то он относится к полупроводникам, а если запрещенная зона отсутствует, то мы имеем дело с типичным металлом.

Начиная с исследования П. Манка [46], который обнаружил эмпирически линейную зависимость между долей энергии атомизации, приходящейся на одну связь, E' и шириной запрещенной зоной E_g

$$E_g = a(E' - b), \quad (VIII.40)$$

было опубликовано много доказательств существования такой связи. Заметим, что параметр a в (VIII.40) оказался близок к 2.

Рассмотрим теоретическое обоснование зависимости типа (VIII.40) в форме, которая следует в некоторых основных чертах за анализом этого вопроса в работах [47, 48]. Обратимся сначала к более простому случаю ионного диэлектрика, в котором валентная зона целиком (при $0^\circ K$) заполнена электронами, локализованными на анионах, а пустая зона проводимости связана с вакантными валентными орбиталями катионов. Взаимодействие орбиталей анионов друг с другом, а орбиталей катионов — друг с другом создает энергетические зоны, причем зона проводимости несколько более широкая, чем валентная зона (в дальнейшем для простоты они будут рассматриваться как дискретные уровни). В свободных анионе и катионе соответствующие энергии равны средству к электрону F_X первого и потенциалу ионизации I_M второго.

В кристалле эти энергетические уровни смещаются под действием кристаллического потенциала (см. рис. 92). При этом энергия валентной зоны E_V понижается, так как электроны анионов находятся в поле положительного маделунговского потенциала, а энергия зоны проводимости E_C повышается, так как орбитали катионов находятся в поле отрицательного маделунговского потенциала (ср. с аналогичным поведением в кристалле внутренних электронов, см. раздел 3 главы III и раздел 4 главы V). Тогда энергии зон

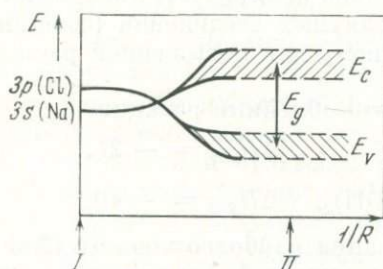


Рис. 92. Схематическое изменение уровней энергии ионов при их сближении (на примере NaCl)

I — свободные ионы;
II — кристаллы

в ионном кристалле типа M^+X^- будут следующими (в положительной шкале энергии):

$$E_V = F_X + V; \quad (\text{VIII.41})$$

$$E_C = I_M - V. \quad (\text{VIII.42})$$

Здесь $V = \alpha'/R$ — кулоновский потенциал в позиции иона, R — межионное расстояние. Отсюда ширина запрещенной зоны E_g равна

$$E_g = E_V - E_C = 2V - I_M + F_X = \frac{2\alpha'}{R} - I_M + F_X = \frac{2A}{R} - I_M + F_X, \quad (\text{VIII.43})$$

поскольку для кристаллов типа M^+X^- с простыми структурами $\alpha' = A$. Вспоминая, что $E = U - I + F = \frac{A}{R} \left(1 - \frac{\rho}{R}\right) - I_M + F_X$, получим из (VIII.43)

$$E_g = 2(E - b), \quad (\text{VIII.44})$$

где $b = \frac{A\rho}{R^2} + \frac{I_M - F_X}{2}$. Эта величина приблизительно постоянна для отдельных групп соединений, например, для щелочных галогенидов она составляет $2,5 \pm 0,5$ эв. Из (VIII.44) становится также понятной близость эмпирической константы a в уравнении (VIII.40) к 2. Действительно, рис. 93 из работы [48] показывает существование линейной зависимости E_g от E' для многих кристаллов. E' в данном случае — доля энергии атомизации, приходящаяся на одну ординарную связь. Например, $E'(Ta_2O_5) = \frac{E(Ta_2O_5)}{10}$.

Соединения, показанные на рис. 93, широко варьируют по характеру связи — от существенно ионных до существенно ковалентных. Однако обобщение теории на круг веществ с промежуточным характером связи представляет значительные трудности и не было дано в работе [48]. Если сохранить основу предыдущих рассуждений, но учесть степень ионности связи ϵ , то получим для энергий уровней в $M^{z\epsilon+}X^{z\epsilon-}$ следующие выражения:

$$E_V = \Delta E(X) + V\epsilon; \quad E_C = \Delta E(M) - V\epsilon, \quad (\text{VIII.45})$$

где $\Delta E(X)$ и $\Delta E(M)$ — изменение энергии атомов в процессе их частичной

6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. СОБСТВЕННАЯ ОКРАСКА

В работе Н. Мотта и Г. Джонса [50] было показано, что ширина запрещенной зоны находится в линейной зависимости от обратной величины квадрата электронной части диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , т. е.

$$E_g \sim 1/\epsilon_\infty^2. \quad (\text{VIII.48})$$

Отсюда и из (VIII.40) следует, что

$$E' \sim 1/\epsilon_\infty^2. \quad (\text{VIII.49})$$

Поскольку диэлектрическая проницаемость пропорциональна квадрату показателя преломления n , то

$$E' \sim 1/n^4. \quad (\text{VIII.50})$$

В табл. VIII.16 приведены некоторые пары соединений с различными показателями преломления. Можно видеть, что действительно существует зависимость вида

$$E' \sim 1/n^x, \quad (\text{VIII.51})$$

где $1 < x < 4$. Величина энергии решетки U не обнаруживает связи с n при близких межатомных расстояниях R . Отсюда следует, что показатель преломления является функцией характера химической связи, причем с ростом ковалентности показатель преломления увеличивается [51].

Анализ разности энергий любых двух уровней (или зон) в кристалле в принципе не отличается от проведенного в предыдущем разделе для ширины запрещенной зоны [47]. Было показано [3], что для ионных кристаллов со структурой типа NaCl (галогениды и окислы металлов I и II групп) поглощение света в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра связано с энергией решетки. Начало, край и максимумы полос собственного поглощения смещаются в длинноволновую часть спектра с уменьшением энергии решетки. В табл. VIII.17 показано, что для окисла и халькогенидов Sr корреляция первого и второго максимумов поглощения с U и E действительно имеет место.

Закономерная связь спектров поглощения с энергией взаимодействия атомов установлена также и для соединений с существенной долей ковалентности — галогенидов Cd и Pb [3]: максимумы поглощения смещаются в сто-

Т а б л и ц а VIII.16
Зависимость показателя преломления от энергии атомизации

Соединение	$R, \text{ \AA}$	$U, \text{ ккал/моль}$	$E', \text{ ккал/моль}$	n
KI	3,13	151	125	1,667
CsCl	3,18	153	151	1,534
LiBr	2,74	188	148	1,784
RbF	2,82	184	170	1,396
LiI	3,00	175	128	1,955
CsF	3,00	171	165	1,448
MgS	2,60	809	92	2,271
CaO	2,40	829	127	1,838
CaTe	3,17	(650)	(78)	2,51
BaS	3,19	633	106	2,155

Т а б л и ц а VIII.17

Положение максимумов собственного поглощения в зависимости от U и E для соединений Sr

Соединение	U , ккал/моль	E , ккал/моль	Первый максимум, эв	Второй максимум, эв	Соединение	U , ккал/моль	E , ккал/моль	Первый максимум, эв	Второй максимум, эв
SrO	789	240	5,71	5,81	SrSe	650	167	4,42	4,70
SrS	695	212	4,76	4,91	SrTe	(610)	(156)	3,72	4,25

Т а б л и ц а VIII.18

Окраска некоторых соединений в зависимости от энергии атомизации (в скобках, ккал/моль)

Элемент	O	S	Se	Te
Zn	Бесцветный ($E = 174$)	Бесцветный (146)	Желтый (120)	Красный (106)
Cd	Бесцветный (148)	Желтый (128)	Желтый или красный (108)	Черный (97)
Hg	Желтый или красный (96)	Красный или черный (94)	Черный —	Черный (~80)
Ga	Бесцветный (554)	Слабо-желтый (450)	Красный (356)	Черный
In	Желтоватый (513)	Желтый (или красно-бурый) (410)	Черный (342)	Черный (290)

рону длинных волн при переходе от хлорида к йодиду. Отсюда следует, что переходы электронов, обеспечивающие наличие или отсутствие поглощения света в видимой области, т. е. собственную окраску вещества, должны зависеть от E . Табл. VIII.18 показывает на примере некоторых соединений элементов II и III групп периодической системы, что с уменьшением E (по горизонтали — слева направо, по вертикали — сверху вниз) усиливается поглощение видимого света, и окраска соединения становится все более темной. В том же направлении, вместе с уменьшением E , очевидно, уменьшается и степень ионности связи. Ранее (см., например, [10]) эти же примеры служили удачной иллюстрацией влияния поляризуемости ионов на окраску.

ВЫВОДЫ

1. Энергия атомизации — фундаментальная величина, определяющая многие свойства кристалла. В отличие от энергии решетки ее применение не ограничено узкой группой ионных веществ.

2. Существуют достаточно строгие термодинамические основы для анализа зависимости термических, механических свойств и растворимости кристаллов от энергии атомизации. Установлены простые функции корреляции этих свойств с энергией связи.

3. Закономерное уменьшение температуры плавления с уменьшением энергии атомизации позволило сформулировать геохимический закон А. Е. Ферсмана в современной форме: последовательность кристаллизации из расплава следует порядку понижения энергии атомизации.

4. Некоторые одноэлектронные свойства кристалла (электрические, оптические) обнаруживают закономерную связь с энергией атомизации, так как последняя зависит от характера химической связи и поэтому определяет основные черты зонной структуры кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев. Изоляционные свойства, прочность и разрушение диэлектриков. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1969.
2. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллов. Изд-во Томского ун-та, кн. 1, Томск, 1960; кн. 2, 1961.
3. А. А. Воробьев. Ионные и электронные свойства щелочно-галлоидных кристаллов. Изд-во Томского ун-та, Томск, 1968.
4. Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М., Физматгиз, 1963.
5. Б. Ф. Ормонт. Изв. Ленинград. электротехн. ин-та, вып. 64, 10, Л., 1968.
6. А. А. Маракушев, Н. И. Безмен. Термодинамика окислов и сульфидов в связи с проблемами рудообразования. М., изд-во «Наука», 1972.
7. А. Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура. М., изд-во «Мир», 1969.
8. М. Vorn, J. Chem. Phys., 1939, 7, N 8, 591.
9. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
10. А. Паулинг (Полинг). Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947.
11. R. Gopal. Z. anorg. Chem., 1955, 278, 42, 217, 229.
12. R. Gopal. J. Ind. Chem. Soc., 1967, 44, N 8.
13. К. Файнс. Усп. физ. наук. 1925, вып. 4—5, 294.
14. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. 3, Избр. труды, т. 4, изд. АН СССР, М., 1958.
15. В. С. Соболев. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
16. С. W. Stillwell. Crystal chemistry, Mebrow-Hill, 1938.
17. А. Е. Ringwood. Geoch. Cosmoch. Acta. 1955, 7, 189.
18. А. С. Поваренных. Мин. сб. Львов геол. об-ва. 1958, № 12, 418.
19. В. С. Урусов, В. В. Щербина. Геохимия, 1966, № 10.
20. В. С. Урусов. Геохимия, 1967, № 4.
21. В. С. Урусов, Г. Ф. Иванова, И. Л. Ходаковский. Геохимия. 1967, № 10.
22. В. М. Кошкин, Л. Г. Манюкова. В сб. «Химическая связь в полупроводниках». Минск, изд-во «Наука и техника», 1969.
23. Г. Г. Лейнмэйи. Докл. АН СССР, 1936, 1, № 1.
24. Л. В. Таусон. Докл. АН СССР, 1949, 67, № 4.
25. В. И. Лебедев. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.
26. В. С. Урусов. Геохимия, 1965, № 5.
27. С. Herring. Metal interfaces, ASM, Cleveland, 1952.
28. Б. Ф. Ормонт. Докл. АН СССР, 1956, 106, 657.
29. E. Friedrich. Fortschr., Chem. Phys. and Phys. Chem., 1926, 18, № 12.
30. В. М. Гольдшмидт. Усп. физ. наук, 1929, 2, вып. 6.
31. В. М. Гольдшмидт. Основные идеи геохимии, М., Госхимиздат, 1933, вып. 1, 166, 181.
32. А. С. Поваренных. Твердость минералов. Киев, изд-во АН УССР, 1963.
33. Р. А. Свеллин. Термодинамика твердого состояния. М., изд-во «Металлургия», 1968.
34. М. М. Хрущов. Зав. лабор., 1949, 15, № 2.
35. А. С. Поваренных. Докл. АН СССР, 1957, 112, № 6.
36. Н. Н. Сирота. В сб. Физика и физико-химический анализ. М., 1957.
37. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский. Ж. физ. хим., 1948, 22, 1279.
38. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
39. К. Б. Яцимирский. Ж. неорг. хим., 1966, 11, вып. 4, 693.
40. Справочник по растворимости. ВИНТИ. М.—Л., изд-во АН СССР, 1961.
41. А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева. Справочник по растворимости солевых систем. ВНИИгалургии, Л., 1961.
42. K. Fajans. Naturwissen. 1923, 11, 165.
43. Р. Дж. Пирсон. Усп. хим., 1974, 40, вып. 7, 1259.
44. Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
45. Г. И. Микულიн. Теор. и эксп. химия. 1966, 2, вып. 2, 219.
46. P. Manca. J. Phys. and Chem. Solids. 1961, 20, 268.
47. D. Z. Dexter. Nuovo Cimento, Suppl. 7, ser. X, 1958, 2, 498.
48. А. К. Vijn. J. Phys. and Chem. Solids, 1963, 30, 1999.
49. А. А. Левин. Квантовая химия ковалентных кристаллов. М., изд-во «Знание», 1970.
50. N. F. Mott, H. Jones. The theory of properties of metals and alloys. Oxford, 1936.
51. А. С. Поваренных. В сб. «Электроотрицательность». Новосибирск, 1965.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ (ИЗОМОРФНЫХ СМЕСЕЙ)

1. ВВЕДЕНИЕ

Изоморфные замещения атомов в кристаллах, или образование твердых растворов, — очень широко распространенное явление. Большая часть минералов представляет собой не чистые соединения определенной стехиометрии, а изоморфные смеси переменного состава.

Изоморфизм элементов во многом определяет их геохимическое поведение, т. е. распределение по минеральным фазам в различных природных процессах кристаллизации. Более того, целый ряд редких и рассеянных элементов, например Rb, Hf или Ga, не образуют собственных минеральных фаз, а распределены в минералах K, Zr и Al соответственно в качестве изоморфных примесей.

Образование твердых растворов обеспечивает многие полезные для практики физико-химические характеристики таких искусственных материалов современной техники, как лазеры, люминофоры, полупроводники, ферриты, сегнето- и пьезоэлектрики и т. д. Проблема получения чистых и сверхчистых веществ также сталкивается с задачей разделения микроизоморфных смесей. Этим вызвано обилие экспериментальных работ по изучению твердых растворов (синтез, термодинамические, рентгенографические и спектроскопические исследования) и многочисленные попытки разобраться в причинах появления и условиях стабильности этих смесей.

За 150 лет, прошедших со времени открытия изоморфизма (Э. Митчерлих, 1819 г.), накоплено огромное количество эмпирических сведений о природных и искусственных изоморфных смесях. Много данных собрали геохимики относительно закономерностей распределения элементов по минеральным фазам горных пород. Имеется значительное количество экспериментально изученных диаграмм состояния с твердыми растворами в искусственных системах, измерены различные физические свойства кристаллов твердых растворов. Рентгеноструктурный анализ выявил основные особенности атомного строения изоморфных смесей, что позволило создать весьма полную классификацию изоморфизма. В последнее десятилетие много качественно новых сведений об изоморфизме принесли радиоспектроскопические методы физики твердого тела (ЭПР, ЯГР, ЯКР и др.).

Эмпирические обобщения, сделанные в первой трети нашего столетия крупнейшими геохимиками и кристаллохимиками — В. И. Вернадским, В. М. Гольдшмидтом, А. Е. Ферсманом, привели к формулировке основных качественных правил изоморфизма [1—4]. Основное правило В. М. Гольдшмидта гласит, что широкий изоморфизм элементов проявляется при разности ионных радиусов не более 15% (от меньшего радиуса), при тождестве знака заряда и близости поляризационных свойств. Существенную роль играют следующие правила полярности изоморфизма:

1) ион с меньшим радиусом легче замещает ион с большим радиусом (при одинаковых зарядах), чем наоборот;

2) если заряды различны, то легче происходит замещение иона с меньшим зарядом на ион с большим зарядом, чем обратное замещение. По Гольдшмидту, более мелкий или более высокозаряженный ион-примесь кристаллической решеткой захватывается, а более крупный или менее заряженный — лишь допускается.

Обратим внимание на то, что эти первые правила изоморфизма, помимо эмпирических наблюдений, имели также и примитивную энергетическую основу: считалось, что захват изоморфной примеси кристаллом происходит в том случае, если он ведет к увеличению энергии решетки. Действительно, замещение иона-хозяина на более мелкий или более высокозаряженный ионы приводит к увеличению средней энергии решетки (так как их энергетический пай, или ЭК, выше, чем у иона-хозяина).

Углублением этих правил было широко развитое А. Е. Ферсманом представление о диагональных рядах изоморфных элементов и о геохимических звездах (совокупности элементов, связанных с некоторым элементом изоморфными отношениями). Напомним также, что В. И. Вернадский еще в 1909 г. [1] указал на роль таких термодинамических факторов, как температура и давление, в образовании изоморфных смесей, причем с увеличением температуры, как правило, возрастает и набор элементов, связанных кристаллохимической и геохимической общностью в одном из 18 изоморфных рядов.

С тех пор, несмотря на значительную работу, проделанную многими исследователями по детализации и усовершенствованию этих правил изоморфизма, они не претерпели сколько-нибудь существенных изменений. На большую часть новых дополнений к основным правилам мы постараемся указать ниже, в соответствующих местах этой главы. Качественный этап развития теории изоморфизма завершился недавно введением Е. С. Макаровым [5] общего физико-химического критерия возможности изоморфных замещений — принципа индифферентности. В соответствии с ним изоморфные смеси образуются элементами, которые в двойных (металлических) системах не взаимодействуют друг с другом с образованием химических соединений.

Основной задачей теории в настоящее время становится определение пределов изоморфных замещений в зависимости от термодинамических условий кристаллизации (в основном от температуры), т. е. разработка количественных законов и критериев изоморфизма. Эта глава монографии кратко вводит читателя в курс основных достижений последних лет в количественной энергетической теории изоморфизма химических элементов. Более подробно эта тема развита в работе [6].

2. ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ СМЕСИМОСТИ

Равновесное состояние изоморфной смеси, как и любой другой физико-химической системы, определяется изменением ее гиббсовской свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$. Более точно, поведение изоморфной смеси состава x_1 мольных долей первого компонента и x_2 мольных долей второго компонента управляется термодинамическими функциями смешения — разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{см}}(x_1, x_2) &= \Delta G_{\text{тв. р-р}}(x_1, x_2) - x_1\Delta G_1 - x_2\Delta G_2 = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}; \\ \Delta H_{\text{см}}(x_1, x_2) &= \Delta H_{\text{тв. р-р}}(x_1, x_2) - x_1\Delta H_1 - x_2\Delta H_2; \\ \Delta S_{\text{см}}(x_1, x_2) &= \Delta S_{\text{тв. р-р}}(x_1, x_2) - x_1\Delta S_1 - x_2\Delta S_2.\end{aligned}\tag{IX.1}$$

Здесь $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ — теплота и энтропия смешения соответственно.

На рис. 94 показано несколько вариантов соотношения отдельных функций смешения (в зависимости от состава двухкомпонентной системы) в суб-

солидусной области (т. е. при повышенных температурах) и соответствующие им типы диаграмм состояния. Вариант *a* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} < T\Delta S_{см}$ и, следовательно, $\Delta G_{см} < 0$ во всем интервале концентраций) соответствует непрерывным твердым растворам при повышенных температурах и области несмешиваемости (кулообразная незаштрихованная площадь на нижней части рисунка) при более низких температурах. Вариант *б* ($\Delta G_{см}$ имеет ω -образную форму, с двумя перегибами) соответствует распаду твердых растворов при температуре эвтектики на две фазы, составы которых определяются положением минимумов кривой $\Delta G_{см}$. Вариант *в* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} > T\Delta S_{см}$ и $\Delta G_{см} > 0$ во всем интервале составов) приводит к диаграмме состояния с простой эвтектикой, без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

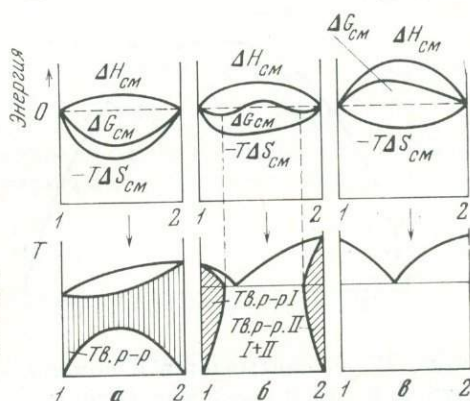


Рис. 94. Соотношение теплот и свободных энергий смешения твердых растворов с типом диаграммы состояния. Пояснения в тексте

Заметим, что величина $\Delta H_{см}$ возрастает от варианта *a* к *в*. Следовательно, можно утверждать: чем больше $\Delta H_{см}$ ¹, тем меньше взаимная растворимость в твердом состоянии, т. е. тем уже пределы изоморфизма при одной и той же T . Поскольку при уменьшении величины $\Delta H_{см}$ пределы смешиваемости расширяются, то при $\Delta H_{см} \leq 0$ переходим к ситуации, тогда на диаграмме состояния I типа (вариант *a*, рис. 94) твердые растворы устойчивы вплоть до очень низких температур (т. е. купол распада практически исчезает). Итак, общим правилом является затрата энергии на образование твердого раствора, причем чем больше эта затрата, тем меньше стабильность твердого раствора.

Основной задачей термодинамического анализа изоморфных смесей является расчет областей несмешиваемости, т. е. теоретическое предсказание пределов изоморфизма в зависимости от T (и, если возможно, от P). Необходимые для такого расчета термодинамические функции смешения $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ могут быть найдены несколькими способами: 1) путем экспериментального определения прямыми, например, калориметрическими методами; 2) расчетом из экспериментальных диаграмм состояния; 3) расчетом на основе статистико-термодинамической и кристаллоэнергетической теории изоморфных смесей. Первые два пути отличаются трудоемкостью и отсутствием общности, а, следовательно, ограниченными предсказательными возможностями (второй способ представляет собой в значительной мере решение обратной задачи). Наше внимание поэтому должно быть обращено на последний, теоретический, путь решения поставленной задачи. Именно этому подходу и посвящена настоящая глава.

¹ Мы пользуемся здесь предположением, что $\Delta H_{см}$ зависит лишь от состава, но не от T , что соответствует правилу Коппа — Неймана (правилу аддитивности теплоемкостей).

3. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СМЕШЕНИЯ

Обратимся теперь к тем связям между термодинамическими функциями смешения и кристаллохимической моделью изоморфной смеси, которые составляют основу рассматриваемой теории. Наиболее простой представляется трактовка структурного смысла энтропии смешения $\Delta S_{\text{см}}$. Эта мера неупорядоченности системы может быть рассчитана по уравнению Больцмана:

$$\Delta S_{\text{см}} = k \ln W, \quad (\text{IX.2})$$

где k — постоянная Больцмана, W — число способов распределения замещающих друг друга атомов по N эквивалентным позициям кристаллической

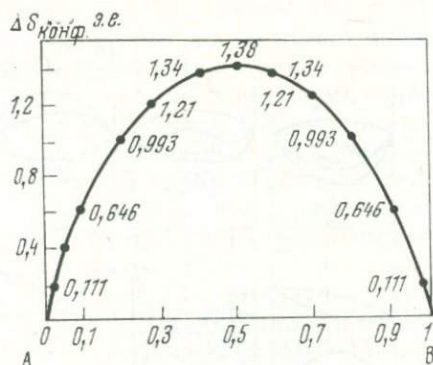


Рис. 95. Конфигурационная энтропия смешения двухкомпонентного идеального раствора

структуры. W рассчитывается с помощью обычных правил математической комбинаторики. Если распределение атомов чисто случайное, то $\Delta S_{\text{см}}$ равна энтропии идеальной смеси, например, для двухкомпонентной системы:

$$\Delta S_{\text{см}} = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2); \quad (\text{IX.3})$$

здесь R — универсальная газовая постоянная.

В дальнейшем мы ограничиваемся рассмотрением растворов, характеризующихся энтропией смешения типа (IX.3), которые называются идеальными (если $\Delta H_{\text{см}} = 0$), регулярными (если $\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q$ и энергия смешения $^1 Q$ не зависит от состава) или субрегулярными (если Q зависит от состава). На рис. 95 изображена энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора. Она имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума (1,38 э.е.) при равенстве концентраций компонентов, возрастая особенно быстро при малых содержаниях примеси. Из уравнения (IX.1) следует, что энтропийный член $-T\Delta S_{\text{см}}$ дает в свободную энергию смешения отрицательный вклад, который увеличивается с ростом температуры. Поэтому энтропийный эффект всегда способствует смешению компонентов, т. е. увеличению степени беспорядка в системе. Кроме того, можно заключить, что взаимная смесимость должна увеличиваться с ростом температуры, что, как известно, и имеет место в громадном большинстве случаев.

Итак, в идеальной системе нет сил, противодействующих смешению. Однако в реальных ситуациях такие силы обычно возникают, и они связаны с различием химических и физических свойств компонентов смеси. Чем больше такие различия, например, различия радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга атомов, тем больше силы, искажающие кристаллическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Эти деформации приводят к повышению внутренней энергии кристал-

¹ В так называемом квазихимическом приближении величину Q называют энергией взаимодействия.

ла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов (уменьшению ее абсолютной величины). Это объясняет положительный знак $\Delta H_{\text{см}}$ и Q . Кроме того, становится понятным уменьшение смесимости с ростом величины $\Delta H_{\text{см}}$. Более подробно качественные особенности энтальпии смешения рассмотрены в работе [7]. Приведем здесь только простое соотношение между критической температурой распада изоморфной смеси $T_{\text{кр}}$ и энергией Q ($Q = H_{\text{см}}/x_1x_2$), полученное в теории регулярных растворов:

$$T_{\text{кр}} = Q/2kN. \quad (\text{IX.4})$$

Из него следует в согласии с предыдущими рассуждениями, что твердый раствор начинает распадаться при тем более высоких температурах (тем меньше пределы смесимости при данной T), чем больше значение энергии Q и теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$.

Итак, ясно, что основной задачей теории оказывается оценка теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$ или энергии Q , и именно в этом смысле мы будем называть ее энергетической теорией. Теплота смешения $\Delta H_{\text{см}}$ может быть определена при обычных давлениях ($p \simeq 0$, т. е. можно пренебречь работой против внешнего давления $p\Delta V$ и $\Delta H_{\text{см}}$ практически равна внутренней энергии) несколькими способами, в принципе совершенно эквивалентными:

$$\Delta H_{\text{см}}(x_1, x_2) \simeq \Delta U_{\text{см}}(x_1, x_2) = \begin{cases} U_{\text{тв. р-р}} - x_1U_1 - x_2U_2; & (\text{IX.5}) \\ E_{\text{тв. р-р}} - x_1E_1 - x_2E_2; & (\text{IX.5}') \\ \Delta H_{\text{тв. р-р}} - x_1\Delta H_1 - x_2\Delta H_2, & (\text{IX.5}'') \end{cases}$$

где U — энергия решетки, E — энергия атомизации, ΔH — теплота образования или теплота растворения кристаллов твердого раствора и чистых компонентов. Энергия решетки U имеет, однако, достаточно строгий смысл и определенную величину только для предельно ионных кристаллов (см. главу I) и, следовательно применимость способа (IX.5) ограничивается по существу лишь щелочно-галлоидными твердыми растворами, как мы увидим ниже. Полностью отсутствуют теоретические пути для непосредственного расчета теплот образования или теплот растворения и, значит, способ (IX.5'') является чисто экспериментальным (калориметрическим). Таким образом, общая теория $\Delta H_{\text{см}}$ может быть построена на основе схемы (IX.5'), по которой $\Delta H_{\text{см}}$ выражается как разность энергии атомизации твердого раствора и механической смеси чистых компонентов соответствующего состава.

У внимательного читателя может сразу возникнуть естественный вопрос о точности такого рода расчетов. Ведь, как будет ясно из дальнейшего, теплоты смешения — малые величины порядка нескольких *ккал* или даже десятых долей *ккал*, тогда как ошибка лучших теоретических расчетов энергий решеток U того же порядка (см. главу I), а энергий атомизации E при современном состоянии теории — может быть еще больше (см. главу VI). Действительно, такой расчет был бы невозможен, если бы не то обстоятельство, что ошибки теории практически одинаковы для значений U и E как твердого раствора, так и механической смеси чистых веществ и с большой степенью точности погашаются в разностном выражении типа (IX.5, IX.5'), Поэтому результат расчета, как мы увидим ниже, правильно определяет прежде всего качественный ход функции смешения и иногда количественно согласуется с опытом. В более сложных случаях количественное совпадение с опытом может быть достигнуто введением в эту функцию эмпирических или полуэмпирических параметров, которые извлекаются из кристаллофизических данных (например, сжимаемости кристалла и других свойств).

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ИОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

За 50 лет, прошедших после первой работы Гримма и Герцфельда [8], было сделано много попыток построить модели строения и взаимодействий атомов в твердых растворах. Громадное большинство из них основано на ионной теории энергии кристаллической решетки Борна и применимо лишь к узкой группе щелочно-галогидных твердых растворов. Здесь мы рассмотрим только некоторые, наиболее развитые из предложенных моделей, отсылая читателя к более подробному историческому обзору в работе [6].

Одной из наиболее успешных попыток принято считать теорию финского ученого Вазашерны [9] (с добавлением его ученика Хови [10]), появившуюся в начале 50-х годов. Вазашерна записал выражение для энергии решетки в общем виде:

$$U(R) = -\frac{A}{R} + v\varphi(R), \quad (\text{IX.6})$$

где $\varphi(R)$ — неявная форма потенциала отталкивания между ближайшими соседями, v — число ближайших соседей. Для твердого раствора, содержащего x_1 ионов типа 1, замещающих ионы типа 2, мольная доля которых, следовательно, будет $x_2 = 1 - x_1$, энергия решетки принимает вид:

$$U(x_1, x_2) = -\frac{A}{R} + x_1 v \varphi_1(R) + x_2 v \varphi_2(R). \quad (\text{IX.7})$$

Для вычисления R — среднего межатомного расстояния в твердом растворе — Вазашерна использовал правило Вегарда в форме:

$$R_1 = R - x_2 \Delta R; \quad R_2 = R + x_1 \Delta R; \quad \Delta R = R_2 - R_1, \quad R_2 > R_1. \quad (\text{IX.8})$$

Электростатическую часть теплоты образования твердого раствора он вычислил, используя разложение в ряды по малому параметру $\Delta R/R$ и отбрасывая члены $(\Delta R/R)^n$, где $n \geq 3$:

$$\begin{aligned} \Delta H_I &= -\frac{A}{R} + x_1 \frac{A}{R_1} + x_2 \frac{A}{R_2} = -\frac{A}{R} \left\{ 1 - \left(\frac{x_1 R_1^2}{R - x_2 \Delta R} + \frac{x_2 R}{R + x_1 \Delta R} \right) \right\} = \\ &= -\frac{A}{R} \left\{ 1 - x_1 \left[1 + x_2 \frac{\Delta R}{R} + x_2^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \dots \right] - \right. \\ &\quad \left. - x_2 \left[1 - x_1 \frac{\Delta R}{R} + x_1^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \dots \right] \right\} = x_1 x_2 \frac{A \Delta R}{R^2} + \\ &\quad + x_1 x_2^2 \frac{A}{R} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \dots - x_1 x_2 \frac{A \Delta R}{R^2} + x_2 x_1^2 \frac{A}{R} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\Delta H_I = x_1 x_2 \frac{A}{R} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2, \quad (\text{IX.9})$$

так как $x_1 x_2^2 + x_2 x_1^2 = x_1 x_2 (x_1 + x_2) = x_1 x_2$.

Полная теплота образования ΔH_{II} , включая и вклад энергии отталкивания, может быть вычислена с помощью разложения в ряды Тэйлора члена $\varphi(R) = x_1 \varphi_1(R_1 + x_2 \Delta R) + x_2 \varphi_2(R_2 - x_1 \Delta R)$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{II} &= \Delta H_I + x_1 v \left\{ \varphi_1(R_1) + \varphi_1'(R_1) x_2 \Delta R + \frac{1}{2} \varphi_1''(R_1) x_2^2 (\Delta R)^2 + \dots - \varphi_1(R_1) \right\} + \\ &\quad + x_2 v \left\{ \varphi_2(R_2) - \varphi_2'(R_2) x_1 \Delta R + \frac{1}{2} \varphi_2''(R_2) x_1^2 (\Delta R)^2 + \dots - \varphi_2(R_2) \right\} = \\ &= \Delta H_I + x_1 x_2 v \left\{ [\varphi_1'(R_1) - \varphi_2'(R_2)] \Delta R + \frac{1}{2} [x_2 \varphi_1''(R_1) + x_1 \varphi_2''(R_2)] (\Delta R)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{IX.10})$$

Условие равновесия $dU/dR = 0$ дает

$$\varphi_1'(R_1) = -\frac{A}{\nu R_1^2}; \quad \varphi_2'(R_2) = -\frac{A}{\nu R_2^2}.$$

Таким образом

$$\begin{aligned} \Delta H_{II} = \Delta H_I - x_1 x_2 \frac{A}{R} \left(\frac{R}{R_1^2} - \frac{R}{R_2^2} \right) \Delta R + \frac{x_1 x_2}{2} \frac{A}{R} \times \\ \times \left[x_2 \frac{R}{R_1^3} \left(-\frac{R_1 \varphi_1''(R_1)}{\varphi_1'(R_1)} \right) + x_1 \frac{R}{R_2^3} \left(-\frac{R_2 \varphi_2''(R_2)}{\varphi_2'(R_2)} \right) \right] (\Delta R)^2. \end{aligned} \quad (IX.11)$$

Вазашерна показал также, что для ионного кристалла справедливо соотношение:

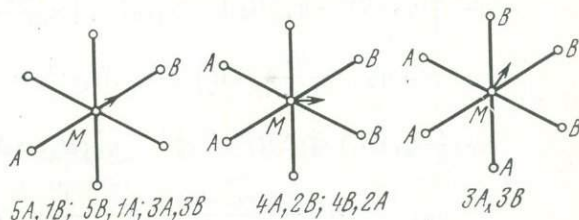
$$-\frac{R\varphi''(R)}{\varphi'(R)} = \theta + 2, \quad (IX.12)$$

где

$$\theta = \frac{3 + 4T\alpha}{A3/6R^4 - T\alpha}. \quad (IX.12')$$

θ зависит от коэффициента сжимаемости β и коэффициента термического расширения α — величин, доступных непосредственному измерению. Таким

Рис. 96. Схема смещений общего иона в октаэдрическом окружении. Пояснения в тексте



образом, введение характеристической постоянной θ позволяет провести необходимые расчеты без знания явной формы функции $\varphi(R)$.

Если $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, т. е. характеристические величины θ одинаковы для обоих чистых компонентов, то, подставляя в уравнение (IX.11) обозначения (IX.12), разлагая его в ряды с использованием правила Вегарда (IX.8) и опуская члены с $(\Delta R/R)^n$ ($n \geq 3$), получим

$$\Delta H_{II} = x_1 x_2 \frac{A}{R} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \frac{\theta}{2} = \Delta H_I \frac{\theta}{2}. \quad (IX.13)$$

Почти сразу после появления работы Вазашерна Хови [10] провел обобщение уравнения (IX.13) на случай $\theta_1 \neq \theta_2$. Он получил:

$$\Delta H_{II} = \Delta H_I \cdot \frac{x_2 \theta_1 + x_1 \theta_2}{2}. \quad (IX.13')$$

Вазашерна указал, что уравнение (IX.13, IX.13') следует рассматривать лишь как грубое приближение, основанное на предположении, что ионы в смешанном кристалле занимают позиции идеальной решетки. С помощью своих рентгенографических исследований твердых растворов щелочных галогенидов [11, 12] он обнаружил значительные смещения ионов из их идеализированных положений, которые не могут быть объяснены только тепловыми колебаниями. Вазашерна предложил учесть влияние смещений атомов на теплоту смешения. Он принял, что в твердом растворе (A_{x_1}, B_{x_2}) с структурой типа NaCl октаэдр ближайших соседей вокруг центрального общего атома С остается правильным, т. е. расстояние между замещающими друг друга атомами обоих типов А и В вдоль осей координат равно $2R$ (рис. 96). Если друг другу противостоят атомы разного типа, то расстояние

$2R$ между ними Вазашерна разделил следующим образом:

$$\frac{R_1}{R_1+R_2} 2R = R_1 + \frac{R_1(x_2-x_1)}{R_1+R_2} \Delta R \quad \text{и} \quad \frac{R_2}{R_1+R_2} 2R = R_2 - \frac{R_2(x_1-x_2)}{R_1+R_2} \Delta R.$$

Вероятность того что два противоположных соседа центрального иона одного типа — x_1^2 , что они оба другого типа — x_2^2 , а того, что центральный ион окружен разными ионами — $2x_1x_2$. При этом, конечно, $x_1^2 + 2x_1x_2 + x_2^2 = (x_1 + x_2)^2 = 1$. Тогда энергия решетки твердого раствора становится:

$$U(R) = -\frac{A}{R} + v \left\{ x_1^2 \varphi_1(R) + x_2^2 \varphi_2(R) + x_1x_2 \varphi_1 \left(\frac{R_1}{R_1+R_2} 2R \right) + x_1x_2 \varphi_2 \left(\frac{R_2}{R_1+R_2} 2R \right) \right\}$$

и теплота смешения с учетом смещений атомов будет:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III}} = U(R) - x_1 U_1(R_1) - x_2 U_2(R_2) = U(R) - x_1(x_1+x_2)U_1(R_1) - \\ - x_2(x_1+x_2)U_2(R_2) = \Delta H_I + v \left\{ x_1^2 [\varphi_1(R) + \varphi_1(R_1)] + \right. \\ \left. + x_2^2 [\varphi_2(R) - \varphi_2(R_2)] + x_1x_2 \left[\varphi_1 \left(\frac{R_1}{R_1+R_2} 2R \right) - \varphi_1(R_1) \right] + \right. \\ \left. + x_1x_2 \left[\varphi_2 \left(\frac{R_2}{R_1+R_2} 2R \right) - \varphi_2(R_2) \right] \right\} = \Delta H_I + v \left\{ x_1^2 [\varphi_1(R_1) x_2 \Delta R] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \varphi_1''(R_1) x_2^2 (\Delta R)^2 + x_2^2 \left[-\varphi_2'(R_2) x_1 \Delta R + \frac{1}{2} \varphi_2''(R_2) x_1^2 (\Delta R)^2 \right] + \right. \\ \left. + x_1x_2 \left[\varphi_1'(R_1) \frac{R_1(x_2-x_1)}{R_1+R_2} \Delta R + \frac{1}{2} \varphi_1''(R_1) \frac{R_1(x_2-x_1)^2}{R_1+R_2} (\Delta R)^2 \right] + \right. \\ \left. + x_1x_2 \left[-\varphi_2'(R_2) \frac{R_2(x_1-x_2)}{R_1+R_2} \Delta R + \frac{1}{2} \varphi_2''(R_2) \frac{R_2(x_1-x_2)^2}{R_1+R_2} (\Delta R)^2 \right] \right\}. \end{aligned}$$

Используя обозначение (IX.12), Вазашерна получил

$$\Delta H_{\text{III}} = \Delta H_I \left(\frac{\theta}{4} + 4x_1x_2 - \frac{1}{2} \right). \quad (\text{IX.14})$$

Более точно разлагая в ряды основное уравнение для ΔH_{III} , Хови [10] нашел

$$\Delta H_{\text{III}} = \Delta H_I \left(\frac{\theta}{4} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{IX.14}')$$

и в случае разных θ для чистых компонентов

$$\Delta H_{\text{III}} = \Delta H_I \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{8} + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{IX.14}'')$$

Следующим шагом в развитии теории Вазашерна была попытка учесть появление некоторого порядка в расположении замещающих друг друга ионов в решетке. Так как обмен местами между ионами разного типа не изменяет электростатического дальнегодействующего взаимодействия ($-A/R$), а силы, ответственные за член $\varphi(R)$, являются короткодействующими (в приближении, используемом здесь, они действуют только между ближайшими соседями), то предполагается отсутствие какого бы то ни было дальнего порядка. Однако ближний порядок может возникать как следствие стремления энергии к минимуму. Обозначая степень ближнего порядка σ , получим

новые вероятности ближайших окружений центрального общего иона:

$$\begin{aligned} \text{одинаковые ионы} & \begin{cases} \chi = x_1(x_1 - x_2\sigma) \\ \mu = x_2(x_2 - x_1\sigma) \end{cases}, \\ \text{разные ионы} & \begin{cases} \lambda = x_1x_2(1 + \sigma) \\ \xi = x_2x_1(1 + \sigma) \end{cases}. \end{aligned} \quad (\text{IX.15})$$

Энергия решетки твердого раствора принимает тогда вид:

$$U(R) = -\frac{A}{R} + v \left\{ x_1(x_1 - x_2\sigma) \varphi_1(R) + x_2(x_2 - x_1\sigma) \varphi_2(R) + x_1x_2(1 + \sigma) \varphi_1\left(\frac{R_1}{R_1 + R_2} 2R\right) + x_1x_2(1 + \sigma) \varphi_2\left(\frac{R_2}{R_1 + R_2} 2R\right) \right\}.$$

Снова используя разложение в ряды и обозначение (IX.12), Вазашерна получил для теплоты смешения в окончательном (четвертом) приближении:

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I \left[\frac{\theta}{4} (1 - \sigma) + \left(4x_1x_2 - \frac{1}{2} \right) (1 + \sigma) \right]. \quad (\text{IX.16})$$

Уточнение Хови [10] дает для аналогичного приближения более простое выражение

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I \left[\frac{\theta}{4} (1 - \sigma) + \frac{1}{2} (1 + \sigma) \right] \quad (\text{IX.16}')$$

и для различных значений θ чистых компонентов:

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I \left\{ \frac{\theta_1}{8} \left[1 + \sigma(1 - 4x_2) \right] + \frac{\theta_2}{8} \left[1 + \sigma(1 - 4x_1) + \frac{1}{2} (1 + \sigma) \right] \right\}. \quad (\text{IX.16}'')$$

Определение степени ближнего порядка σ представляет собой самостоятельную задачу, решение которой можно получить методами статистической физики.

На рис. 97 сравниваются экспериментальные калориметрические данные [13] о теплотах смешения в нескольких системах с твердыми растворами щелочных галогенидов и результаты расчетов по теории Вазашерны — Хови. Можно видеть, что существует хорошее согласие между теорией и опытом.

Тем не менее одно из важнейших предположений этой модели, а именно предположение о ближнем порядке в структуре твердого раствора, не находит экспериментального подтверждения. В частности, следствием упорядочения должно быть уменьшение энтропии смешения по сравнению с идеальной (IX.3). Опытные данные, обобщенные в последнее время в работах [6, 14], приводят к противоположному выводу: экспериментальная энтропия смешения всегда превышает идеальную. Это свидетельствует о возможности построить энергетическую теорию и без учета эффектов упорядочения. Такая теория, сформулированная в довольно общем виде, была предложена через десятилетие еще одним финским ученым — Хиеталой [15].

Как и его предшественники, Хиетала исходил из той основной предпосылки, что возникают локальные смещения тех ионов, которые окружены ионами разного сорта (замещающими друг друга). Предполагается, что эти последние занимают свои правильные положения в идеальной решетке. Таким образом, межионные расстояния в тех тройках ионов, в которых центральный общий ион окружен одинаковыми ионами (безразлично, какого из двух сортов), равны среднему расстоянию для твердого раствора — R (как в теории Вазашерны — Хови), а в тех тройках ионов, в которых окружение представлено ионами разного сорта, происходит смещение центрального атома, обозначаемое u . Тогда два расстояния до соседей будут $\bar{R}_1 = R - u$, $\bar{R}_2 = R + u$ ($\bar{R}_2 - \bar{R}_1 = 2u$).

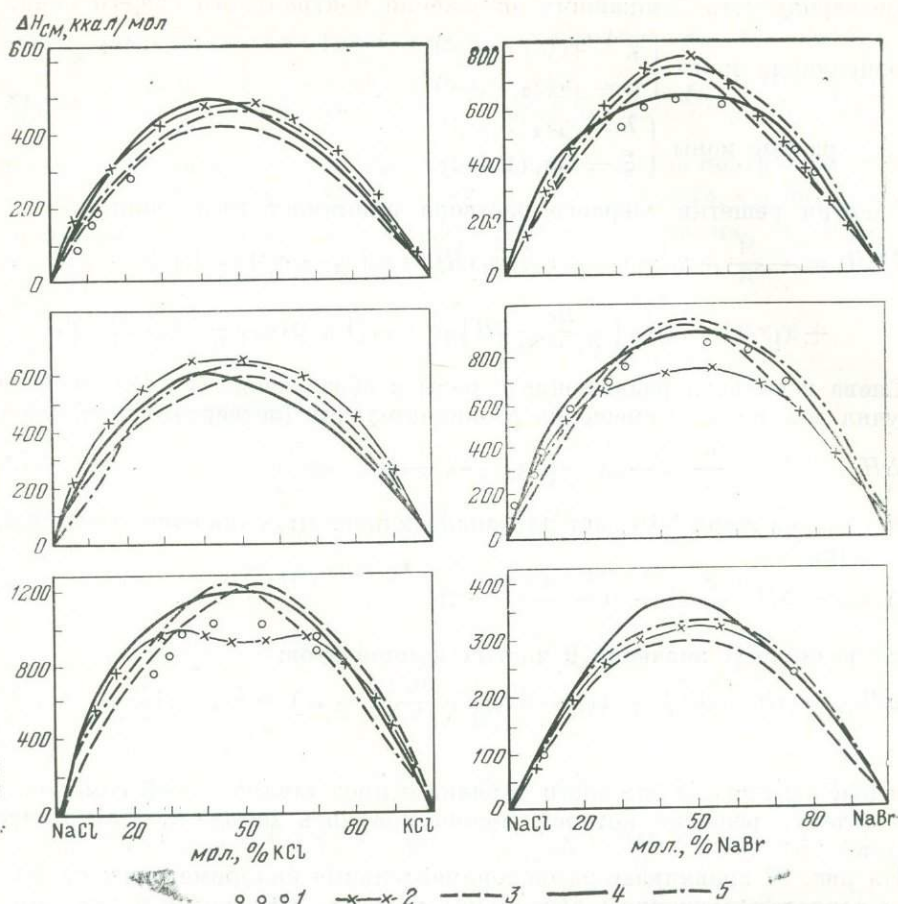


Рис. 97. Теплоты смещения щелочно-галогидных твердых растворов

1 — экспериментальные данные [13]; 2 — по теории Вазаршерны — Хови; 3 — по теории Хиеталы; 4 — расчеты Фанчера и Барша; 5 — по уравнению (IX.64)

Учитывая, что при полностью случайном распределении, конфигурации ионов типа 1—3—1 встречаются в кристалле с вероятностью x_1^2 , типа 2—3—2 — с вероятностью x_2^2 и типа 1—3—2 (2—3—1) — $2x_1x_2$, он записал для теплоты образования твердого раствора выражение:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1^2 U_1(R) + x_2^2 U_2(R) + x_1 x_2 U_1(\bar{R}_1) + x_2 x_1 U_2(\bar{R}_2) - x_1 U_1(R_1) - x_1 U_2(R_2), \quad (\text{IX.17})$$

или иначе:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1^2 [U_1(R) - U_1(R_1)] + x_2^2 [U_2(R) - U_2(R_2)] + x_1 x_2 [U_1(\bar{R}_1) - U_1(R_1)] + x_1 x_2 [U_2(\bar{R}_2) - U_2(R_2)].$$

Для дальнейшего Хиетала использовал разложение в ряды Тэйлора:

$$U(R) - U(R_1) = U'(R_1)(R - R_1) + \frac{1}{2} U''(R_1)(R - R_1)^2 = \frac{1}{2} U''(R_1)(R - R_1)^2, \quad (\text{IX.18})$$

так как при условии равновесия кристаллической решетки первая производная $U'(R_1)$ равна 0 (при 0°K). Отсюда и из (IX.17) найдем выражение,

которое Хизтала назвал основным энергетическим членом:

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1'' [x_1^2 (R - R_1)^2 + x_2^2 s (R - R_2)^2 + x_1 x_2 (R - R_1 - u)^2 + x_1 x_2 s (R - R_2 + u)^2], \quad (\text{IX.19})$$

где $s = U_1''/U_2''$.

Следующим шагом становится минимизация ΔH_0 по отношению к вариациям R и u . Для этого следует приравнять соответствующие частные производные нулю:

$$\frac{\partial \Delta H_0}{\partial R} = U_1'' [x_1^2 (R - R_1) + x_2^2 s (R - R_2) + x_1 x_2 (R - R_1 - u) + x_1 x_2 s (R - R_2 + u)] = 0; \quad (\text{IX.20})$$

$$\frac{\partial \Delta H_0}{\partial u} = U_1'' [- (R - R_1) + s (R - R_2) + (1 + s) u] x_1 x_2 = 0; \quad (\text{IX.21})$$

или

$$x_1 (R - R_1) + x_2 s (R - R_2) - x_1 x_2 (1 - s) u = 0; \quad (\text{IX.20}')$$

$$- (R - R_1) + s (R - R_2) + (1 + s) u = 0. \quad (\text{IX.21}')$$

Из уравнений (IX.20'), (IX.21') легко получить следующие соотношения:

$$R - R_1 = x_2 (1 + y) u; \quad s (R - R_2) = - x_1 (s + y) u \quad (\text{IX.22})$$

и

$$R - R_1 - u = (x_2 y - x_1) u; \quad s (R - R_2 + u) = (x_2 s - x_1 y) u, \quad (\text{IX.23})$$

где $y = x_1 + x_2 s$.

Для того чтобы найти u , перепишем условие (IX.21') таким образом:

$$s \Delta R + (1 - s) (R - R_1) = (1 + s) u. \quad (\text{IX.24})$$

В соответствии с соотношением $R - R_1 = x_2 (1 + y) u$ имеем

$$\begin{aligned} \frac{s \Delta R}{u} &= - (1 - s) x_2 (1 + y) + (1 + s) = - x_2 - x_2 y + x_2 s + x_2 s y + 1 + s = \\ &= x_1 y + x_2 s y + s = s + y^2; \end{aligned}$$

или

$$u = \frac{s}{s + y^2} \Delta R. \quad (\text{IX.25})$$

Сразу видно, что локальное смещение атомов u только слабо зависит от состава и, кроме того, приближенно $u \simeq \Delta R/2$, так как $\frac{s + y^2}{s} \simeq 1 + s$ с относительной ошибкой,

$$\frac{(1 + s) - (s + y^2)/s}{(s + y^2)/s} \simeq x_1 x_2 \frac{(1 - s)^2}{s + y^2} \simeq \frac{1}{2} x_1 x_2 (1 - s)^2,$$

которая никогда не превышает 1%, поскольку s практически всегда 0,8—1,0 для систем с широкой смесимостью компонентов.

Подставляя соотношения (IX.22), (IX.23) в уравнение для основного энергетического члена (IX.19), получим

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1'' x_1 x_2 u^2 \left[x_1 x_2 (1 + y)^2 + \frac{1}{s} x_1 x_2 (s + y)^2 + (x_2 y - x_1)^2 + \frac{1}{s} (x_2 s - x_1 y)^2 \right]. \quad (\text{IX.26})$$

Выражение в скобках может быть сокращено следующим образом

$$\frac{1}{s} (x_1 x_2 s + x_1 x_2 s y^2 + x_1 x_2 s^2 + x_1 x_2 y^2 + x_1^2 s + x_2^2 s y + x_2^2 s + x_1^2 y^2) = \frac{1}{s} (x_1 s + x_2 s y^2 + x_2 s^2 + x_1 y^2) = \frac{1}{s} [x_1 (s + y^2) + x_2 s (s + y^2)] = \frac{y (s + y^2)}{s}.$$

Таким образом

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1'' \frac{y (s + y^2)}{s} x_1 x_2 u^2. \quad (\text{IX.27})$$

Подставляя в (IX.27) выражение (IX.25) для u , получим

$$\Delta H_0 = \frac{x_1 x_2}{2} U_1''(R_1) \frac{s y}{s + y^2} (\Delta R)^2. \quad (\text{IX.28})$$

Вспоминая приближение $\frac{s + y^2}{y} \frac{s + y^2}{s} \simeq 1 + s$, найдем

$$\Delta H_0 = \frac{x_1 x_2}{2} U_1''(R_1) \frac{s}{1 + s} (\Delta R)^2. \quad (\text{IX.29})$$

Если обозначить

$$\frac{1}{8} U_1''(R_1) \frac{s}{1 + s} (\Delta R)^2 = M, \quad (\text{IX.30})$$

то

$$\Delta H_0 = 4 x_1 x_2 M. \quad (\text{IX.31})$$

При 0°K $U_1'' = \frac{9V_1}{R_1 \beta_1}$.

Отсюда

$$M = \frac{9}{16} \frac{2s}{1 + s} \left(\frac{\Delta R}{R_1} \right)^2 \frac{V_1}{\beta_1}. \quad (\text{IX.32})$$

Поскольку $\frac{2s}{1 + s} \simeq 1$, то окончательно получим

$$\Delta H_{\text{см}} = \frac{9}{4} x_1 x_2 \left(\frac{\Delta R}{R_1} \right)^2 \frac{V_1}{\beta_1}. \quad (\text{IX.33})$$

Для щелочных галогенидов V/β — величина постоянная с точностью до нескольких процентов и равна в среднем 150 ккал/моль, поэтому для них уравнение (IX.33) может быть переписано в форме

$$\Delta H_{\text{см}} (\text{ккал/моль}) = 337 x_1 x_2 \left(\frac{\Delta R}{R_1} \right)^2 \quad (\text{IX.33}')$$

Этот результат соответствует простой теории регулярных растворов ($\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q$, где Q не зависит от состава). Однако, если в разложении (IX.18) учесть третьи производные, то появляется член, ответственный за асимметрию зависимости $\Delta H_{\text{см}}$ от x . Вместо (IX.18) Хиетала получил в этом приближении

$$U(R) - U(R_1) = \frac{1}{2} U''(R_1) (R - R_1)^2 (1 + \delta),$$

$$\text{где } \delta = \frac{R - R_1}{3} \frac{U'''(R_1)}{U''(R_1)}.$$

Оценка членов, содержащих δ , приводит к простому окончательному выражению для теплоты образования твердого раствора:

$$\Delta H_{\text{см}} = 4M x_1 x_2 [1 + B(x_1 - x_2)], \quad (\text{IX.34})$$

где $B = 0,60 \Delta R$.

Влияние члена $B(x_1 - x_2)$ приводит к некоторому скашиванию параболы теплоты образования твердого раствора. Так как B — величина положительная, то асимметрия кривой заключается в том, что та ее часть, которая соответствует большей мольной доле компонента с меньшим $R(R_1)$ ($x_1 > x_2$), лежит выше, чем противоположная часть. Этот результат подтверждается экспериментально, по крайней мере качественно, для многих изученных систем. На рис. 97 показано, что согласие расчетов Хиеталы с опытом в большинстве случаев очень хорошее.

Окончательные формулы теорий Вазашерны и Хиеталы кажутся совершенно различными, однако более внимательный анализ показывает, что между ними имеется вполне определенная связь. Так, если в четвертом приближении теории Вазашерны — Хови (IX.16') пренебречь некоторыми членами в скобках, включающими степень ближнего порядка σ и взаимно компенсирующими друг друга, то приходим к выражению

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I \frac{\Theta}{4} = x_1 x_2 \frac{A}{R} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \frac{\Theta}{4}. \quad (\text{IX.16}''')$$

Из (IX.12') имеем при температуре абсолютного нуля

$$\Theta = 9VR/A\beta. \quad (\text{IX.12}'')$$

Подстановка (IX.12'') в (IX.16''') дает

$$\Delta H_{IV} = \frac{9}{4} x_1 x_2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \frac{V}{\beta},$$

т. е. выражение, очень близкое к основному уравнению Хиеталы (IX.33). Таким образом, одно из предположений Хиеталы, отсутствующее в теории Вазашерны, а именно, что локальные смещения атомов влияют на электростатическую часть теплоты образования ΔH_I , почти точно компенсирует эффект частичного ближнего упорядочения, который является отличительной чертой модели Вазашерны.

Общим для рассмотренных выше моделей является их полуэмпирический характер, причем параметры обеих теорий, Θ и V/β соответственно, оцениваются с помощью данных о сжимаемости β (и тепловом расширении α) кристаллов чистых компонентов. Таким образом, эти теории полуэмпирические в той же степени, что и самая теория энергии решетки: вспомним, что параметры отталкивания ρ (или другие) определяются на основе опытных данных по сжимаемости (см. главу I).

Другой общей их чертой является учет смещения только ближайших соседей иона-примеси при образовании твердого раствора. Из теории точечных дефектов ионных кристаллов [16] ясно, что смещения и релаксация ионов в решетке при внедрении в нее примеси должны захватывать значительно большее число координационных сфер вокруг иона-примеси. Поэтому были предложены более точные модели разбавленных ионных твердых растворов (т. е. с изолированными друг от друга ионами примеси) со структурой типа NaCl; в работах Дика и Даса [17, 18] рассматривались смещения 24 соседей трех разных типов вокруг примеси (см. схему на рис. 98), а в работе Дугласа [19] — 98 соседей восьми типов. При расчетах релаксации решетки учитывались изменения не только маделунговской энергии и энергии отталкивания, но и поляризация смещенных из правильных позиций ионов и взаимодействие наведенных таким образом диполей. Вычисления энергетических эффектов в этих моделях становятся чрезвычайно громоздкими (в работе Дугласа [19] они проводились с использованием ЭВМ), а результаты их, к сожалению, оказались очень чувствительными к выбору параметров, таких как поляризуемости ионов, константы сил Ван-дер-Ваальса и т. д. Поэтому детали расчетов здесь опускаются.

Недавно модель Дика и Даса была обобщена в работах Фанчера и Барша [20] для всего концентрационного ряда щелочно-галоидных твердых

растворов. Взаимодействие ионов примеси друг с другом при их больших концентрациях учитывалось с помощью изменения средних расстояний между соседями различных порядков по правилу Вегарда. Использовался оптимальный набор параметров модели Дика и Даса. Авторы [20] получили хорошее согласие с опытом (см. рис. 97) для рассчитанных теплот смешения.

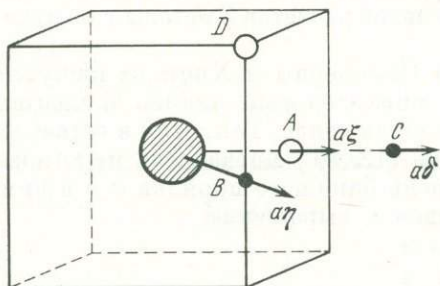


Рис. 98. Модель смещений атомов в первых трех координационных сферах вокруг позиции примесного атома

Впрочем, результаты ненамного лучше, чем полученные в гораздо более простых моделях Вазашерны — Хови и Хиеталы, так что затраты труда на вычисления оказываются едва ли оправданными. Кроме того, с нашей точки зрения, серьезным преимуществом более ранних моделей является аналитическая форма их окончательных результатов. Подобный простой вид едва ли можно придать результатам Фанчера и Барша, так как они включают очень сложную зависимость $\Delta H_{см}$ от состава, вплоть до тринадцатой степени от x . Наиболее важным выводом из этих расчетов представляется следующий: многочисленные эффекты релаксации решетки вокруг примеси компенсируют друг друга таким образом, что для реалистического описания оказывается достаточным использование заведомо упрощенных моделей. К тому же в самых сложных моделях не удается принципиально избежать использования эмпирических параметров.

5. АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ПРЕДПОСЫЛОК ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ИОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Практически все предложенные до сих пор энергетические модели неорганических (неметаллических) твердых растворов основаны на ионной теории энергии решеток и степень соответствия их данным опыта проверялась только для щелочногалоидных твердых растворов. Таким образом, сейчас одна из основных задач состоит в расширении применимости теории на больший круг неорганических твердых растворов. Приступая к решению этой задачи, сделаем сначала критический анализ некоторых основных предпосылок ионных моделей, которые далеко не очевидны и которые, тем не менее, могли бы служить предпосылками и для более общей теории.

Как уже говорилось выше, модель с учетом эффектов упорядочения (подобная теории Вазашерны — Хови) недостаточно обоснована экспериментально. Дополнительные аргументы против такой модели см. в работе [6]. Здесь же мы остановимся несколько подробнее на двух других основах энергетических моделей твердых растворов — использовании правила Вегарда и предположения о предельно ионном характере химической связи [21, 62].

Все основные теории ионных твердых растворов, как мы видели выше, используют в качестве исходного положения правило Вегарда для равновесных межатомных расстояний. Однако очень часто экспериментально устанавливаются отклонения от правила Вегарда. Например, сводка изменений параметров решетки щелочно-галоидных твердых растворов, сделанная на-

ми [21], показала, что образцы этих твердых растворов, полученные в виде порошков, обнаруживают положительные отклонения от правила Вегарда, а полученные в виде монокристаллов — отрицательные.

В случае положительных отклонений параметров решетки от аддитивности более удовлетворительным оказывается правило Ретгерса (правило аддитивности объемов ячейки):

$$R^3 = x_1 R_1^3 + x_2 R_2^3. \quad (\text{IX.35})$$

Этот вывод следует, например, из прецизионных измерений параметров решетки твердых растворов KCl — KBr в работе [22]. В табл. IX.1 указаны отклонения от правил Вегарда и Ретгерса средних межатомных расстояний в твердых растворах NaCl — KCl, измеренных с точностью $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ при 25°C [23]. Отклонения от правила Вегарда значительны, а отклонения от правила Ретгерса много меньше, хотя все еще существенно превышают ошибку эксперимента.

Т а б л и ц а IX.1

Межатомные расстояния (Å) в твердых растворах NaCl—KCl (25°C)

Мольная доля NaCl	Эксперимент [23]	Отклонение от правила Вегарда	Отклонение от правила Ретгерса	Отклонение от правила (IX.38) $\delta = 0,05 \text{ \AA}$
0,0000	3,1458	—	—	—
0,1002	3,1177	0,0045	0,0015	0,0000
0,2997	3,0593	0,0111	0,0039	0,0006
0,3835	3,0327	0,0118	0,0036	0,0000
0,4999	2,9956	0,0127	0,0038	0,0002
0,5037	2,9942	0,0125	0,0036	0,0000
0,5981	2,9628	0,0118	0,0032	-0,0002
0,6990	2,9286	0,0105	0,0027	0,0000
0,8243	2,8852	0,0080	0,0038	0,0007
0,9003	2,8578	0,0053	0,0018	0,0008
1,0000	2,8200	—	—	—

Часто считают, что отрицательные отклонения от правила Вегарда (сжатие решетки) ведут к отрицательным значениям теплот образования твердых растворов, а положительные отклонения (расширение решетки) — к положительным значениям $\Delta H_{\text{см}}$. Действительно, прямые расчеты показывают, что небольшие отклонения от правила Вегарда очень значительно влияют на величину отдельных составляющих $\Delta H_{\text{см}}$ [24, 25].

Рассмотрим это на одном примере. Если исходить из правила Ретгерса (IX.35), то приближенно получаем

$$R = R_2 \sqrt[3]{1 - x_1 \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_2^3}} \simeq R_2 \left[1 - \frac{x_1}{3} \left(1 - \frac{R_1^3}{R_2^3} \right) \right]$$

или

$$R = R_1 \sqrt[3]{1 + x_2 \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_1^3}} \simeq R_1 \left[1 + \frac{x_2}{3} \left(\frac{R_2^3}{R_1^3} - 1 \right) \right]. \quad (\text{IX.36})$$

Вводя обозначения

$$\alpha' = \frac{1}{3} \left(\frac{R_1^3}{R_2^3} - 1 \right); \quad \alpha'' = \frac{1}{3} \left(\frac{R_2^3}{R_1^3} - 1 \right),$$

запишем сокращенно:

$$R = R_2(1 + x_1\alpha'); \quad R = R_1(1 + x_2\alpha'').$$

В этом приближении, которое иногда, например для NaCl — KCl, оказывается более точным, чем первоначальное правило Ретгерса, легко подсчитать электростатический вклад в теплоту смешения:

$$\begin{aligned} \Delta H_I = & -\frac{A}{R} + x_1 \frac{A}{R_1} + x_2 \frac{A}{R_2} = -\frac{A}{R} + x_1 \frac{A(1 + x_2\alpha'')}{R} + \\ & + x_2 \frac{A(1 + x_1\alpha')}{R} = x_1 x_2 \frac{A}{R} (\alpha' + \alpha''). \end{aligned} \quad (\text{IX.37})$$

Расчет по формуле (IX.37) для системы NaCl — KCl показывает, что маделунговский вклад в теплоту смешения с приближением Ретгерса для R в 3 раза больше для каждого данного состава, чем с приближением Вегарда (теория Вазашерны — Хови, уравнение (IX.9)).

Рассмотрим теперь более подробно влияние отклонений от правила Вегарда на величину $\Delta H_{см}$ с учетом не только электростатических, но и короткодействующих сил. Можно провести этот анализ с выражениями (IX.35) и (IX.36) для межатомных расстояний по правилу Ретгерса. Однако сравнение с первоначальной формой теории Вазашерны — Хови будет в этом случае затруднительным. Мы выбираем поэтому другой путь. Он основан на том, что во многих случаях лучшей аналитической формой для представления равновесных межатомных расстояний, чем правила Вегарда или Ретгерса, является выражение типа

$$R = R_1 + x_2 \Delta R \pm x_1 x_2 \delta; \quad (\text{IX.38})$$

$$R = R_2 - x_1 \Delta R \pm x_1 x_2 \delta, \quad (\text{IX.38}')$$

где знак $+$ стоит для положительных отклонений, $-$ для отрицательных, δ — эмпирический параметр. Независимо от нас предложение использовать уравнения этого типа было выдвинуто недавно в работе [26] и подтверждено большим числом примеров. Табл. IX.1 показывает, что при $\delta = 0,0500 \text{ \AA}$ для системы NaCl — KCl достигается полное согласие (IX.38) с опытом.

Используя эти выражения (например, со знаком $+$), получим для маделунговского вклада в теплоту смешения

$$\begin{aligned} \Delta H_I = & -\frac{A}{R} \left[1 - \left(\frac{x_1 R}{R - x_2 \Delta R - x_1 x_2 \delta} + \frac{x_2 R}{R + x_1 \Delta R - x_1 x_2 \delta} \right) \right] = \\ = & -\frac{A}{R} \left\{ 1 - x_1 \left[1 + x_2 \frac{\Delta R}{R} + x_1 x_2 \frac{\delta}{R} + x_2^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + 2x_1 x_2 \frac{\Delta R \cdot \delta}{R^2} + \right. \right. \\ & \left. \left. + x_1^2 x_2^2 \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 + \dots \right] - x_2 \left[1 - x_1 \frac{\Delta R}{R} + x_1 x_2 \frac{\delta}{R} + x_1^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2x_1^2 x_2 \frac{\Delta R \cdot \delta}{R^2} + x_1^2 x_2^2 \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 + \dots \right] \right\} = x_1 x_2 \frac{A}{R} \left[\left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \frac{\delta}{R} + x_1 x_2 \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{IX.39})$$

Учитывая, что во всех случаях $\delta/R < \Delta R/R$ и $x_1 x_2 \leq 0,25$, мы можем пренебречь последним членом и получим окончательно с хорошей точностью

$$\Delta H_I = x_1 x_2 \frac{A}{R} \left[\left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \frac{\delta}{R} \right]. \quad (\text{IX.40})$$

В этом выражении первый член совпадает с соответствующим приближением теории Вазашерны — Хови, второй является новым, обязанным отклонению от правила Вегарда. Расчет по формуле (IX.40) для системы NaCl — KCl с экспериментальным значением $\delta = 0,0500 \text{ \AA}$ дает величину ΔH_I почти в 2,5 раза большую, чем по теории Вазашерны — Хови (и близкую к результату расчета по (IX.37)).

Перейдем теперь ко второму приближению, которое учитывает и потенциал короткодействующих сил, обозначаемый неявно как $\varphi(R)$. Разлагая $\varphi(R) = \varphi(R_1 + x_2\Delta R + x_1x_2\delta) = \varphi(R_2 - x_1\Delta R + x_1x_2\delta)$ в ряды Тейлора по малым параметрам до степеней не выше 2, находим

$$\begin{aligned} \Delta H_{II} = \Delta H_I + x_1 & \left[\varphi_1(R_1) + \varphi_1'(R_1)(x_2\Delta R + x_1x_2\delta) + \frac{1}{2} \varphi_1''(R_1)(x_2\Delta R + \right. \\ & \left. + x_1x_2\delta)^2 + \dots - \varphi_1(R_1) \right] + x_2 \left[\varphi_2(R_2) - \varphi_2'(R_2)(x_1\Delta R - x_1x_2\delta) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \varphi_2''(R_2)(x_1\Delta R - x_1x_2\delta)^2 + \dots - \varphi_2(R_2) \right] = \Delta H_I + x_1x_2\Delta R [\varphi_1'(R_1) - \\ & - \varphi_2'(R_2)] + \frac{1}{2} x_1x_2(\Delta R)^2 [x_2\varphi_1''(R_1) + x_1\varphi_2''(R_2)] + x_1x_2\delta [x_1\varphi_1'(R_1) + \\ & + x_2\varphi_2'(R_2) + x_1^2x_2^2\Delta R \cdot \delta [\varphi_1''(R_1) - \varphi_2''(R_2)] + \\ & + \frac{1}{2} x_1^2x_2^2\delta^2 [x_1\varphi_1''(R_1) + x_2\varphi_2''(R_2)]. \end{aligned} \quad (IX.41)$$

Оценка двух последних членов выражения (IX.41), в которые входит квадратичная зависимость от малых параметров ($\Delta R \cdot \delta$ и δ^2), а также от высоких степеней произведений мольных долей компонентов ($x_1^2x_2^2 \ll 0,06$, $x_1^2x_2^3 \ll 0,03$), показывает, что они малы по сравнению с остальными членами и, следовательно, без существенной потери точности ими можно пренебречь:

$$\begin{aligned} \Delta H_{II} = \Delta H_I + x_1x_2\Delta R & [\varphi_1'(R_1) - \varphi_2'(R_2)] + \frac{1}{2} x_1x_2(\Delta R)^2 [x_2\varphi_1''(R_1) + \\ & + x_1\varphi_2''(R_2)] + x_1x_2\delta [x_1\varphi_1'(R_1) + x_2\varphi_2'(R_2)]. \end{aligned} \quad (IX.42)$$

Из условия равновесия для кристаллической решетки

$$\frac{d}{dR} \left[-\frac{A}{R} + \varphi(R) \right] = 0 \quad (IX.43)$$

имеем $\varphi'(R) = -A/R^2$. Используя такие условия для обоих чистых компонентов, получим

$$\begin{aligned} \Delta H_{II} = \Delta H_I - x_1x_2\Delta R & \left(\frac{A}{R_1^2} - \frac{A}{R_2^2} \right) + \frac{1}{2} x_1x_2(\Delta R)^2 [x_2\varphi_1''(R_1) + x_1\varphi_2''(R_2)] - \\ & - x_1x_2\delta \left(x_1 \frac{A}{R_1^2} + x_2 \frac{A}{R_2^2} \right). \end{aligned} \quad (IX.44)$$

При близких межатомных расстояниях в чистых компонентах, что является наиболее важным случаем при исследовании твердых растворов, справедливо приближенное равенство

$$x_1 \frac{A}{R_1^2} + x_2 \frac{A}{R_2^2} \simeq \frac{A}{R^2}. \quad (IX.45)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H_{II} \simeq \Delta H_I - x_1x_2\Delta R & \left(\frac{A}{R_1^2} - \frac{A}{R_2^2} \right) + \frac{1}{2} x_1x_2(\Delta R)^2 \times \\ & \times [x_2\varphi_1''(R_1) + x_1\varphi_2''(R_2)] - x_1x_2 \frac{A}{R} \left(\frac{\delta}{R} \right). \end{aligned} \quad (IX.46)$$

Подставляя для ΔH_I выражение (IX.40), сразу видим, что члены вида $x_1x_2A\delta/R^2$ взаимно погашаются, и мы окончательно имеем уравнение

$$\Delta H_{II} = x_1x_2 \left\{ \frac{A}{R} \left[\left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 - \Delta R \left(\frac{R}{R_1^2} - \frac{R}{R_2^2} \right) \right] + \frac{1}{2} (\Delta R)^2 [x_2\varphi_1''(R_1) + x_1\varphi_2''(R_2)] \right\}, \quad (IX.47)$$

которое точно совпадает с соответствующим приближением Вазашерны — Хови¹ (IX.10).

Так как два последующих приближения теории Вазашерны — Хови (учет смещений атомов и ближнего порядка) изменяют только численный множитель в уравнении (IX.47), но оставляют его форму неизменной, то в качестве общего вывода мы должны принять, что полная величина $\Delta H_{\text{см}}$ не чувствительна к отклонениям равновесных межатомных расстояний от правила Вегарда.

Взаимное погашение добавок в маделунговскую и короткодействующую составляющие ΔH_{II} , возникающих при отклонении от правила Вегарда, объясняет не вполне понятный ранее факт успеха ряда теорий твердых растворов, основанных на этом правиле, которое в большинстве случаев противоречит эксперименту. Этот вывод подтверждается также расчетами Срывалина, Есина и Корпачева [25] по методу Уоллеса для эквимольных составов твердых растворов NaCl — NaBr, KCl — KBr и KCl — RbCl. Они использовали в расчетах при 0° и 298°K две серии межатомных расстояний для каждой системы: R_B — рассчитанные по правилу Вегарда и R_O — рассчитанные по термодинамическому соотношению Борна — Майера для 0°K (опытные данные для 298° K). Последние обнаруживают существенные положительные отклонения от правила Вегарда. Результаты расчетов этих авторов приведены в табл. IX.2. Эта таблица ясно указывает, что, несмотря на чрезвы-

Т а б л и ц а IX.2

Результаты расчета теплот смешения для эквимольных составов в системах NaCl—NaBr, KCl—KBr и KCl—RbCl по методу Уоллеса (ккал/моль)

Теплота смешения и составляющие	NaCl—NaBr				KCl—KBr				KCl—RbCl			
	0° K		298° K		0° K		298° K		0° K		298° K	
	R_B	R_O	R_B	R_O	R_B	R_O	R_B	R_O	R_B	R_O	R_B	R_O
Изменение маделунговской энергии	0,2	0,7	0,1	0,4	0,2	0,6	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,35
Изменение потенциала отталкивания	0,32	-0,33	0,34	0,04	0,36	-0,20	0,32	0,27	0,5	0,0	0,42	0,04
Изменение дисперсионной энергии (диполь-дипольное взаимодействие)	0,05	0,05	0,035	0,015	0,00	0,086	0,01	0,00	0,01	-0,06	0,005	-0,005
Полная теплота смешения	0,57	0,42	0,47	0,45	0,56	0,49	0,43	0,47	0,61	0,44	0,57	0,39

чайно большое изменение величины и даже знака отдельных вкладов в $\Delta H_{\text{см}}$ при различном выборе межатомных расстояний, полное значение $\Delta H_{\text{см}}$ относительно нечувствительно к такому выбору, в согласии с нашим общим выводом.

Этот вывод подтверждается также непосредственно экспериментальными данными для ряда систем. Так, М. С. Иванкина [27] калориметрически измерила $\Delta H_{\text{см}}$ ряда щелочно-галогидных твердых растворов, а также их параметры решетки в зависимости от состава. Несмотря на то что ее образцы (монокристаллы твердых растворов) имели отрицательное отклонение от правила Вегарда, в отличие от большинства измерений поликристаллических

¹ Ясно, что со знаком — при последнем члене в уравнениях (IX.38), (IX.38') мы придем к тому же результату.

Т а б л и ц а IX.3

Две серии экспериментальных измерений теплот смешения и параметров решетки твердых растворов NaCl—NaBr

Файнман, Уоллес [28, 29]			Иванкина [27]		
Мольная доля NaCl	Отклонение α от правила Вегарда \AA	$\Delta H_{\text{см}}$, кал/моль	Мольная доля NaCl	Отклонение α от правила Вегарда \AA	$\Delta H_{\text{см}}$, кал/моль
0,4018	0,0025	137	0,070	-0,016	107
0,2019	0,0052	220	0,195	-0,010	174
0,2982	0,0059	292	0,260	-0,017	225
0,4029	0,0074	323	0,357	-0,070	285
0,4927	0,0080	336	0,540	-0,073	368
0,5977	0,0084	320	0,850	-0,033	153
0,7007	0,0075	271	0,925	-0,024	110
0,7922	0,0075	214			
0,8947	0,0044	123			

образцов, экспериментальные $\Delta H_{\text{см}}$ были близки к данным других опытов. В табл. IX.3 результаты Иванкиной для системы NaCl — NaBr сравниваются с данными Файнмана и Уоллеса [28, 29] (все данные для 25° С).

Несмотря на различные знаки отклонений от правила Вегарда для параметров решетки твердых растворов, теплоты смешения в обеих сериях измерений хорошо согласуются между собой.

Перейдем к критическому анализу второй важнейшей предпосылки всех рассмотренных в предыдущем разделе теорий твердых растворов, основанных на предельно ионной модели и уравнении энергии решетки. Хорошо известно, однако, что даже щелочные галогениды не являются полностью ионными соединениями: эффективные заряды атомов в них отличаются от $\pm 1 e$ и близки к $\pm 0,8-0,9 e$, т. е. степень ионности связи около 80—90% (см. главу V). Существенно выяснить, как это обстоятельство отразится на форме теории твердых растворов типа теории Вазашерны — Хови или Хиеталы [30].

Используем в качестве исходного вместо энергии решетки U уравнение энергии атомизации E :

$$E = -\frac{Ae^2}{R} + \rho(R); \quad (\text{IX.48})$$

здесь $\rho(R)$ — неявное обозначение всех короткодействующих сил. Если предположить, что компоненты твердого раствора обладают одинаковой степенью ионности химической связи $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ (это предположение пригодно, в частности, для щелочных галогенидов), но отличаются межатомными расстояниями, то из разностного выражения типа (IX.5') получим для маделунговского вклада в теплоту смешения:

$$\Delta H'_I = x_1 x_2 \frac{Ae^2}{R} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2, \quad (\text{IX.49})$$

что отличается от соответствующего приближения Вазашерны — Хови (IX.9) множителем ϵ^2 . Полуэмпирический учет в последующих приближениях изменения энергии короткодействующих сил, смещений атомов и частичного ближнего порядка σ приводит к окончательной формуле

$$\Delta H'_{IV} = \Delta H'_I \left[\frac{\theta'}{4} (1 - \sigma) + \frac{1}{2} (1 + \sigma) \right], \quad (\text{IX.50})$$

где Θ' — характеристическая величина частично ионного кристалла, заменяющая величину Θ предельно ионной теории Вазашерны.

Найдем значение этой величины следующим образом. С помощью дифференцирования уравнения (IX.48) получим

$$E' = \frac{A\varepsilon^2}{R^2} + \rho'; \quad E'' = -2 \frac{A\varepsilon^2}{R^3} + \rho''.$$

Отсюда

$$RE'' + 2E' = R\rho'' + 2\rho' = -\rho' \left(-R \frac{\rho''}{\rho'} - 2 \right).$$

Обозначая

$$\Theta' = -R \frac{\rho''}{\rho'} - 2,$$

запишем

$$RE'' + 2E' = - \left(E' - \frac{A\varepsilon^2}{R^2} \right) \Theta',$$

или

$$RE'' + (\Theta' + 2)E' = \frac{A\varepsilon^2}{R^2}. \quad (\text{IX.51})$$

Напомним теперь ряд известных термодинамических соотношений:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{T\alpha}{\beta} \quad (P \simeq 0); \quad (\text{IX.52})$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial R} \frac{dR}{dV}; \quad \frac{dR}{dV} = \frac{R}{3V}; \quad \frac{d^2R}{dV^2} = -\frac{2R}{9V^2}; \quad (\text{IX.53})$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T = \frac{1}{\beta V} \left[1 + T \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_V \right], \quad (\text{IX.54})$$

где V — объем, α — коэффициент термического расширения ($\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$), β — сжимаемость ($\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$), P — давление, U (внутренняя энергия) в нашем случае определяется как энергия атомизации кристалла E (вместо энергии решетки в чисто ионной теории). Из (IX.52) и (IX.53) легко получить следующие соотношения

$$\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial R} \frac{dR}{dV} = E' \frac{R}{3V}; \quad E' = \frac{3VT\alpha}{R\beta}. \quad (\text{IX.55})$$

Для второй производной энергии по объему можно записать

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 + \frac{\partial E}{\partial R} \frac{d^2R}{dV^2} = E'' \left(\frac{R}{3V} \right)^2 + E' \left(-\frac{2R}{9V^2} \right).$$

Отсюда, с помощью уравнений (IX.54) и (IX.55), получаем

$$E'' = \frac{9V}{R^2\beta} \left[1 + \frac{2}{3}T\alpha + T \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (\text{IX.56})$$

Подстановка (IX.55) в (IX.51) дает

$$E'' = \frac{A\varepsilon^2\Theta'}{R^3} - (\Theta' + 2) \frac{3VT\alpha}{R^2\beta}. \quad (\text{IX.57})$$

Используя для E'' выражение (IX.56), получим окончательно уравнение для определения характеристической величины Θ' :

$$\Theta' = \frac{3 + 4T\alpha + 3T \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_V}{A\varepsilon^2\beta/3RV - T\alpha}, \quad (\text{IX.58})$$

которое отличается от соответствующего уравнения для величины Θ теории

Вазашерны (см. уравнение (IX.12')) в основном появлением множителя ε^2 в знаменателе. При $T = 0^\circ \text{K}$ уравнение (IX.58) переходит в следующее

$$\Theta' = \frac{9RV}{A\beta\varepsilon^2} = \frac{\Theta}{\varepsilon^2}. \quad (\text{IX.59})$$

Если ограничиться в нашем рассмотрении случаем равных Θ' для обоих чистых компонентов, то из (IX.49), (IX.50) с учетом (IX.59) получаем

$$\Delta H'_{IV} = x_1 x_2 \frac{A}{R} \left[\frac{\Theta}{4} (1 - \sigma) + \frac{\varepsilon^2}{2} (1 + \sigma) \right] \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2. \quad (\text{IX.60})$$

Выражение (IX.60), как легко убедиться, почти полностью совпадает с окончательным выражением ионной теории (IX.16) (так как Θ порядка 10, а $\sigma < 1$). Для $T \neq 0^\circ \text{K}$ результат вычисления $\Delta H'_{IV}$ (IX.50) лишь ненамного больше, чем по уравнению (IX.60), так как члены с T в выражении (IX.58)

Т а б л и ц а IX.4

Свойства оксидов щелочноземельных металлов

Соединение	R, Å	V, см ³ /моль	$\alpha \cdot 10^{-5}$ град ⁻¹	$\beta \cdot 10^{-3}$ кбар ⁻¹	Θ			$\frac{V}{\beta} \cdot 10^5$, дж	V/β, ккал/моль
					0° K	298° K	1448° K		
MgO	2,101	11,17	3,1	0,60	3,84	3,92	4,33	18,62	445
CaO	2,400	16,15	3,5	0,84	4,38	4,51	5,05	19,82	473
SrO	2,570	20,45	3,8	1,02	4,68	4,81	5,47	20,05	479
BaO	2,761	24,23	4,0	1,22	5,02	5,20	6,00	19,86	475

сравнительно малы по величине. Отсюда следует, что теория Вазашерны — Хови применима и к твердым растворам не полностью ионных веществ, при условии близости характеров связи в чистых компонентах.

Это позволяет распространить теорию Вазашерны — Хови на другие группы твердых растворов, помимо щелочно-галлоидных. В частности, одну из таких групп представляют твердые растворы оксидов щелочноземельных металлов, CaO — SrO и SrO — BaO, calorиметрические данные для которых были получены недавно в работе [31]. Мы видели (см. главу V), что эффективные заряды атомов в этих соединениях лишь немного превышают $\pm 1e$, т. е. характер связи весьма значительно отклоняется от чисто ионного. Однако условие близости характеров связи в чистых компонентах обоих твердых растворов (CaO — SrO и SrO — BaO) выполняется с разумной точностью.

В табл. IX.4 приводятся необходимые для расчета характеристики оксидов щелочноземельных металлов, включая MgO. Большая часть этих данных взята из работы [32].

На основе этих данных мы рассчитали характеристические величины теории Вазашерны — Хови Θ для разных температур, а также величину V/β , необходимую для расчетов в теории Хиггелы. Они также приведены в табл. IX.4.

Межатомные расстояния в твердых растворах CaO — SrO и SrO — BaO, по данным ряда экспериментальных работ, могут давать как положительные, так и отрицательные отклонения от правила Вегарда [33—36]. Как мы установили ранее, это обстоятельство не существенно для теории.

Для того чтобы сравнить теоретические результаты с экспериментальными данными, обычно рассчитывают ΔH_{III} теории Вазашерны — Хови для температуры calorиметрического опыта (в нашем случае 298°K), а учет

степени ближнего порядка σ проводят для температуры отжига твердых растворов (в нашем случае 1448°K), полагая, что эта степень ближнего порядка «замораживается» при охлаждении твердых растворов до температуры калориметрического опыта.

Результаты расчета маделунговского вклада в теплоту смешения ΔH_I , степени ближнего порядка σ и окончательного приближения теории Вазашерны — Хови ΔH_{IV} для ряда составов систем $\text{CaO} - \text{SrO}$ и $\text{SrO} - \text{BaO}$ приведены в табл. IX.5 и IX.6 соответственно.

Т а б л и ц а IX.5

Сравнение экспериментальных и теоретических теплот образования твердых растворов $\text{CaO} - \text{SrO}$ (ккал/моль)

Мольная доля CaO	$\Delta H_{\text{см}}$, эксперимент [31]	Теория Вазашерны — Хови			Теория Хиеталы (IX.33)	Уравнение (IX.67)
		ΔH_I	σ	ΔH_{IV}		
0,227	$0,75 \pm 0,33$	0,72	0,20	1,20	0,93	0,95
0,453	$1,25 \pm 0,3$	1,07	0,29	1,49	1,31	1,39
0,646	$1,57 \pm 0,3$	1,00	0,25	1,45	1,21	1,31
0,738	$1,12 \pm 0,3$	0,86	0,20	1,35	1,02	1,13

Т а б л и ц а IX.6

Сравнение экспериментальных и теоретических теплот образования твердых растворов $\text{SrO} - \text{BaO}$ (ккал/моль)

Мольная доля SrO	$\Delta H_{\text{см}}$, эксперимент [31]	Теория Вазашерны — Хови			Теория Хиеталы (IX.33)	Уравнение (IX.67)
		ΔH_I	σ	ΔH_{IV}		
0,156	$1,67 \pm 0,3$	0,51	0,12	0,90	0,77	0,77
0,251	$2,00 \pm 0,3$	0,80	0,19	1,29	1,10	1,12
0,496	$2,24 \pm 0,3$	1,10	0,34	1,63	1,46	1,54
0,662	$1,75 \pm 0,3$	1,03	0,30	1,58	1,31	1,42
0,750	$1,23 \pm 0,3$	0,89	0,25	1,41	1,10	1,20

Можно видеть, что для системы $\text{CaO} - \text{SrO}$ ΔH_{IV} вполне удовлетворительно согласуется с опытом, если учесть, что минимальная ошибка экспериментальных значений составляет $\pm 0,3$ ккал/моль. Однако для твердых растворов $\text{SrO} - \text{BaO}$ расхождение в области средних составов и составов, богатых BaO, значительно превышает указанную ошибку.

Мы провели также расчеты $\Delta H_{\text{см}}$ для этих систем по теории Хиеталы. В качестве среднего значения величины V/β для окислов MO было принято 470 ккал/моль (см. табл. IX.4). $\Delta H_{\text{см}}$ по уравнению (IX.33), приведенные в табл. IX.4 и IX.5, во всех случаях ниже, чем полученные по теории Вазашерны — Хови. Если для системы $\text{CaO} - \text{SrO}$ согласие теоретических значений с опытными остается все-таки удовлетворительным, то для системы $\text{SrO} - \text{BaO}$ расхождение увеличивается. Нужно заметить, однако, что экспериментальные значения $\Delta H_{\text{см}}$ для этой системы обнаруживают непонятную, с точки зрения теории, асимметрию, когда для вхождения более крупной примеси (Ba) в матрицу кристалла-хозяина (SrO) требуется меньше энергии, чем наоборот. Это заставляет предполагать, что ошибка эксперимента превышает $\pm 0,3$ ккал/моль.

Можно заключить, таким образом, что распространение теорий Вазашерны — Хови и Хиеталы на область твердых растворов со значительным отклонением связи от ионного типа является в определенной степени успешным, если чистые компоненты обладают близким характером химической связи.

6. ОБОБЩЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ КОМПОНЕНТОВ С БЛИЗКИМИ ХАРАКТЕРАМИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Выводы предыдущего раздела предполагают, что применимость ионной теории теплоты образования твердого раствора может быть существенно расширена. Это относится скорее к теориям Вазашерны — Хови или Хиеталы, чем к расчетам Фанчера и Барша, так как трудоемкие вычисления с учетом всех сил и искажений решетки в широком ряду концентраций едва ли возможно сейчас провести для систем более сложных, чем щелочные галогениды.

Впрочем, в нашей работе [37] было показано, что данные Дугласа [19] по расчету теплот растворения одновалентных примесей в щелочных галогенидах в приближении бесконечного разбавления \bar{Q}_i могут быть также приведены к очень простому виду и связаны с теплотой смешения для всего ряда концентраций. Анализ показал, что теплоты растворения \bar{Q} для всех 96 систем могут быть разделены на две группы. В первую из них входят 48 систем, в которых замещающим является меньший по размеру ион, например, NaCl — Li или RbJ — F. Рис. 99 показывает, что \bar{Q} (обозначим ее \bar{Q}_1) для этих систем пропорционально $(\Delta R/R_2)^2$ (R_2 — большее межатомное расстояние). Зависимость может быть выражена простой формулой

$$Q_1 = 390 (\Delta R/R_2)^2 \text{ ккал/моль}, \quad (\text{IX.61})$$

которая представляет результаты расчетов Дугласа со средней ошибкой около $\pm 5\%$.

Вторая группа из 48 систем, в которых примесным является более крупный ион, например, NaF — Cl или KBr — Rb, обнаруживает, как показывает рис. 100, несколько менее тесную линейную зависимость от $(\Delta R/R_1)^2$, которая может быть выражена в аналитической форме симметричным по отношению к (IX.61) образом:

$$Q_2 = 390 (\Delta R/R_1)^2 \text{ ккал/моль}. \quad (\text{IX.62})$$

Формула (IX.62) связана со средней ошибкой около $\pm 15\%$. Наибольшие отклонения (до 50%) от уравнения (IX.62) дают системы с большими значениями ΔR , порядка 30—40% от $\bar{R} = (R_1 + R_2)/2$: LiF — LiCl, LiF — LiBr, LiF — LiJ. Это соответствует очень большой разнице в радиусах замещающих друг друга ионов порядка 40—60%. Если исключить эти необычные для замещений случаи, то ошибка уравнения (IX.62) становится равной $\pm 13\%$, т. е. не превышает вероятной погрешности расчетов Дугласа, связанной с неточностью исходных параметров.

Комбинируя (IX.61) и (IX.62), можно теперь записать общее уравнение

$$Q = 390 (\Delta R/R)^2 \text{ ккал/моль}. \quad (\text{IX.63})$$

Далее, используя известную формулу $\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q$, получаем уравнение

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 390 (\Delta R/R)^2 \text{ ккал/моль}, \quad (\text{IX.64})$$

пригодное для всего ряда концентраций (R — среднее межатомное расстояние). Очевидно, что при очень малой концентрации меньшей по размеру примеси ($x_1 \rightarrow 0$) уравнение (IX.63) переходит в (IX.61), а при очень малой

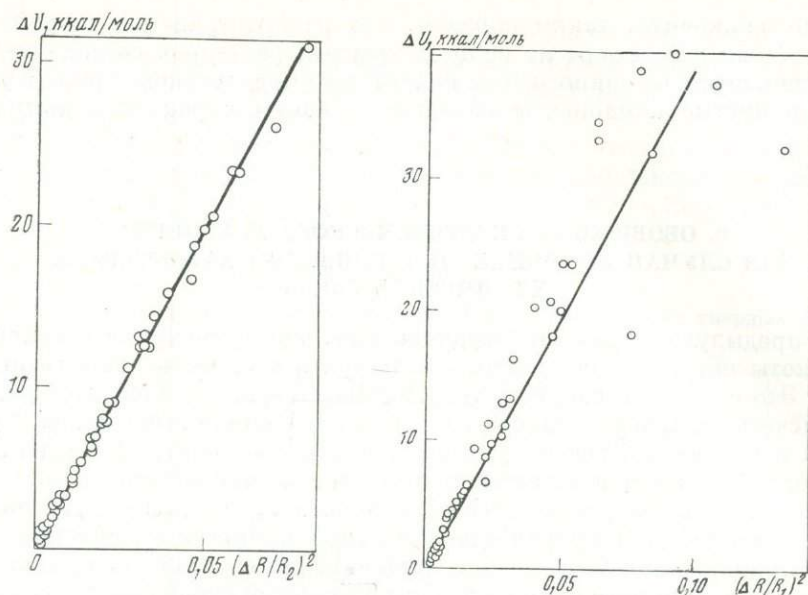


Рис. 99. Линейная зависимость энергий смешения от $(\Delta R/R_2)^2$ для щелочно-галогидных систем, в которых замещающий ион меньше замещаемого

Рис. 100. Линейная зависимость энергий смешения от $(\Delta R/R_1)^2$ для щелочно-галогидных систем, в которых замещающий ион больше замещаемого

концентрации большей по размеру примеси ($x_2 \rightarrow 0$) — в (IX.62), так как

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2, \quad x_1 + x_2 = 1.$$

На рис. 97 дано сравнение результатов расчета $\Delta H_{см}$ по формуле (IX.64) с опытом для восьми систем щелочных галогенидов. Можно отметить, что согласие не хуже, чем для других теорий.

Обратим теперь внимание на сходство уравнения (IX.64) с уравнениями Вазашерны — Хови (IX.13) и Хиеталы (IX.33). Это сходство проявляется не только в общей зависимости от квадрата относительной разности межатомных расстояний компонентов $(\Delta R/R)^2$, но и в близких значениях постоянных множителей: 390 ккал в уравнении (IX.64) и 337 ккал в уравнении (IX.33), причем меньшую величину второго легко понять, так как $(\Delta R/R_1)^2$ в уравнении Хиеталы представляет собой наибольшее значение в ряду величин $(\Delta R/R)^2$. Рассмотрим более внимательно происхождение этого общего множителя. В теории Хиеталы он пропорционален величине V/β , а в теории Вазашерны — Хови — величине $A\theta/R$. Из уравнения (IX.12'') имеем

$$\frac{9V}{\beta} = \frac{A\theta}{R}, \quad (\text{IX.12}''')$$

что показывает принципиальную эквивалентность обоих подходов. Величина V/β , как было установлено Хиеталой, практически постоянна в пределах одной группы соединений. Это означает, что θ/R — также почти постоянная величина в пределах группы. Проверка подтверждает, что это действительно имеет место. Например, для окислов щелочноземельных металлов она изменяется лишь от 1,78 до 1,83 (при 0° К). Учитывая уравнение (II.25),

$$A = \frac{m}{2} z_M z_X \alpha'$$

(m — число атомов в формуле соединения), получим из (IX.12''')

$$V/\beta = m z_M z_X c', \quad (\text{IX.65})$$

где c' — некоторая константа. Полезно ввести еще одну кристаллохимическую характеристику — координационное число. Напомним, что основной вклад в $\Delta H_{\text{см}}$ дает взаимодействие (главным образом, отталкивание) ближайших соседей, поэтому чем больше число этих соседей, тем больше $\Delta H_{\text{см}}$. Непосредственный анализ твердых растворов со структурой типа CsCl, проведенный Хиеталой в работе [38], показал, что вклад в теплоту смешения, обязанный отталкиванию, увеличивается в этом случае приблизительно на 25% по сравнению с твердыми растворами типа NaCl. Это близко связано с отношением координационных чисел $s'_6 = 4/3$. Поэтому можно представить (IX.65) в виде

$$V/\beta = mnz_M z_X c'', \quad (\text{IX.66})$$

где n — координационное число, c'' — новая константа. Окончательно получаем для теплоты смешения обобщенную («кристаллохимическую») формулу

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 c m n z_M z_X (\Delta R/R)^2. \quad (\text{IX.67})$$

Сравнивая (IX.67) и (IX.64), находим, что параметр c для щелочных галогенидов со структурой типа NaCl равен приблизительно 30 ккал/моль. Далее, опираясь на это значение как на исходное и используя экспериментальные средние значения V/β для некоторых других групп соединений, находим значения параметра c для этих групп (табл. IX.7).

Т а б л и ц а IX.7

Экспериментальные значения параметра c для некоторых групп соединений

Группа соединений	V/β , ккал/моль	c , ккал/моль	Группа соединений	V/β , ккал/моль	c , ккал/моль
Галогениды (тип CsCl)	180(7)*	30	Халькогениды MX (тип ZnS)	200(6)	15
Галогениды (тип NaCl)	150(9)	30	Карбиды (тип NaCl)	700(3)	7
Оксиды MO (тип NaCl)	470(6)	25			
Халькогениды MX (тип NaCl)	290(6)	15			

* Цифра в скобках указывает число соединений в группе, использованных для определения среднего значения V/β .

Рис. 101 указывает на весьма определенную связь между величиной параметра c и типичной ионностью (определенной по разности электроотрицательностей) соответствующих групп соединений. Эта зависимость может быть полезна для определения параметра c иных групп соединений, помимо уже рассмотренных. Она показывает также, что для бинарных соединений диапазон изменения c весьма широк: от 5 ккал/моль (существенно ковалентные кристаллы) до 35 ккал/моль (типично ионные кристаллы).

Имеющиеся сейчас немногие данные по сжимаемости бинарных соединений типа $M_k X_e$ подтверждают выбор значений параметра c в табл. IX.7. Так, для галогенидов CaF_2 , BaF_2 ($n = 8$) $V/\beta = 470$ ккал/моль, что приводит к значению c около 30 ккал/моль, близко совпадающему с принятым в таблице для других групп галогенидов. Для оксидов MnO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ($n = 6$) среднее $V/\beta = 1600$ ккал/моль, т. е. значение c должно быть близко к 25 ккал/моль, как и для более простых оксидов. Ag_2S ($n = 2$) характеризуется значением $V/\beta = 120$ ккал/моль, которому соответствует параметр $c \approx 22$ ккал/моль, что не слишком сильно отличается от принятого в табл. IX.7 для других халькогенидов.

В работе [37] было определено также значение параметра s для дисульфидов со структурой типа пирита FeS_2 , причем гантельная группа атомов серы рассматривалась как комплексный анион $[\text{S}_2]^{2-}$. Этот подход привел к $s = 40$ ккал/моль, что почти в 3 (!) раза больше, чем для собственно бинарных халькогенидов. Это наводит на мысль, что для более сложных, например комплексных соединений, можно получить иные величины s по сравнению с бинарными соединениями с близким характером химической связи во внешней (по отношению к комплексному иону) сфере, скажем, для солей кислородных кислот по сравнению с окислами¹.

Для проверки этого предположения мы рассчитали [39] значения V/β для сульфатов (6 соединений) и карбонатов (7 соединений) двухвалентных металлов (к. ч. металла равно 6) по данным справочника [40]. Были получены значения 640 ± 40 и 590 ± 50 ккал соответственно, что в обоих случаях заметно больше, чем для простых окислов типа Mo со структурой хлористого натрия (470 ± 30 ккал/моль, 9 соединений). Отсюда находим $s = 33$ ккал/моль для сульфатов и 30 ккал для карбонатов (ср. с $s = 25$ ккал/моль для простых окислов). Несколько меньшее значение s для карбонатов, чем для сульфатов, хорошо согласуется с тем, что можно ожидать на основании установленной выше зависимости (см. рис. 101), так как сульфаты как соли более сильной кислоты имеют более ионные связи $\text{M}-\text{O}$ во внешней сфере, чем карбонаты.

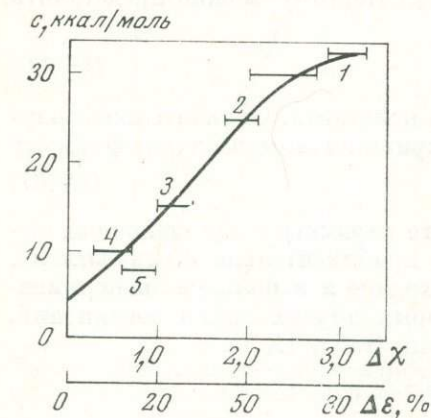


Рис. 101. Зависимость между параметром s твердых растворов и степенью ионности связи

1 — галогены; 2 — окислы; 3 — халькогениды; 4 — $\text{A}^{\text{III}} \text{B}^{\text{V}}$; 5 — карбиды

Логично поэтому предположить, что область значений параметра s для солей кислородных кислот в зависимости от некоторых вариаций характера химической связи находится в пределах 25—30 ккал/моль (между значениями s для бинарных окислов и галогенидов типа CsCl). Действительно, величина V/β ортосиликата магния — форстерита Mg_2SiO_4 , равная 1380 ккал/моль, почти совершенно точно соответствует $s = 25$ ккал/моль. Именно эту величину следовало ожидать, поскольку в ортосиликатах (солях очень слабой ортокремневой кислоты) связи $\text{M}-\text{O}$ очень близки по характеру к соответствующим связям в простых окислах. Впрочем, для такого ортосиликата, как циркон ZrSiO_4 , в котором эффективный заряд четырехвалентного Zr не более +2, т. е. степень ионности связи $\epsilon(\text{Zr}-\text{O}) \ll 50\%$ [41], по кривой рис. 101 находим, что параметр s должен быть близок к 15—20 ккал. В согласии с этим предсказанием значение V/β (ZrSiO_4) = 1100 ккал/моль приводит к $s = 15$ ккал/моль. Такое понижение параметра s должно быть, очевидно, характерным для всех солей с высоковалентными (т. е. обладающими относительно высокими электроотрицательностями) катионами. Наоборот, для соединений одновалентных металлов следует ожидать, вместе с увеличением ионного характера связей $\text{M}-\text{O}$, и относительного увеличения s .

Соединения с полимеризованными анионами, т. е. со связями между отдельными анионными группировками, например, все силикаты и алюмосиликаты, кроме островных ортосиликатов, должны существенно отличаться от рассмотренных выше по значениям V/β . Действительно, для полевых шпатов,

* В псевдобинарном приближении.

например, значения V/β очень велики: от 1180 ккал/моль для альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ до ~ 1900 ккал/моль для анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (последнее значение получено экстраполяцией в ряду альбит — олигоклаз — лабрадор). Это можно объяснить лишь значительным вкладом в V/β от связей внутри алюмосиликатного аниона. Оценим этот вклад по разности между V/β альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (1180 ккал/моль) и нефелина NaAlSiO_4 (630 ккал/моль), равной 550 ккал/моль.

Отсюда заключаем, что доля одной «молекулы» SiO_2 в V/β полевого шпата составляет около 270 ккал/моль. Другую оценку можно получить из значения V/β кварца SiO_2 , равного 200 ккал/моль.

Согласовать все имеющиеся сейчас данные, еще недостаточно полные и точные, для полевых шпатов и фельдшпатоидов можно, если принять, что вклад одного SiO_4 -тетраэдра в полную величину V/β этих соединений составляет около 200 ккал/моль, а одного AlO_4 -тетраэдра — около 300 ккал/моль. Тогда находим вычитанием доли аниона следующие значения: $V/\beta(\text{Na} - [\text{AlSi}_3\text{O}_8]) = V/\beta(\text{Na} - [\text{AlSiO}_4]) = 280$ ккал/моль и $V/\beta(\text{Ca} - [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]) = 800$ ккал/моль. Эти величины соответствуют параметру $c = 33$ ккал/моль, если учесть, что координационные числа $n = 9$ в щелочных полевых шпатах и $n = 7$ в анортите. Полученные выше результаты для различных солей кислородных кислот суммированы в табл. IX.8.

Т а б л и ц а IX.8

Сводка параметров c для связей М—О в соединениях кислородных кислот

Валентность М	Тип соединения	c , ккал/моль	
1; 2	Соли сильных кислот (сульфаты, перхлораты, алюмосиликаты и др.)	33	Рост ковалентности связей металл — кислород
1; 2	Соли средних по силе кислот (карбонаты, фосфаты, метасиликаты и др.)	30—27	
1; 2	Соли слабых кислот (ортосиликаты, титанаты и др.)	27—25	
3	Различные соединения	25—20	
4	То же	20—15	

Теперь остается сравнить результаты расчета $\Delta H_{\text{см}}$ по обобщенной формуле (IX.67) с экспериментальными данными для систем с твердыми растворами, иными, чем щелочно-галогидные со структурой типа NaCl . Эти данные очень скудны и отрывочны, но сопоставление расчетов с ними необходимо.

Экспериментальные значения $\Delta H_{\text{см}}$ имеются только для некоторых твердых растворов со структурой типа $\text{CsCl} : \text{TlCl} - \text{TlBr}$ [42] и $\text{CsCl} - \text{CsBr}$ [43]. В табл. IX.9 они сравниваются с рассчитанными по формуле (IX.67), а также по теориям Вазашерны и Хиеталы. Можно видеть, что наши значения заметно лучше согласуются с опытом, хотя расхождения остаются значительными (порядка 15%). Уместно заметить также, что теоретический расчет Хиеталы в форме (IX.33) приводит к симметричной параболической зависимости $\Delta H_{\text{см}}$ от x в явном противоречии с опытом.

На основе анализа, проведенного в предыдущем разделе, мы заключаем, что уравнение (IX.67) должно быть пригодно не только для ионных соединений, но и для соединений с любым отклонением от предельно ионного типа связи, с одним условием, а именно, чтобы степени ионности компонентов были достаточно близки друг к другу. Это условие соблюдается, напри-

Т а б л и ц а IX.9

Экспериментальные и теоретические $\Delta H_{\text{см}}$ некоторых твердых растворов со структурой типа CsCl (*кал/моль*)

CsCl—CsBr					TlCl—TlBr				
x_1	$\Delta H_{\text{см}}$				x_1	$\Delta H_{\text{см}}$			
	эксперимент [43]	(IX.67)	(IX.16)	(IX.33)		эксперимент [42]	(IX.67)	(IX.16)	(IX.75)
0,34009	228	183	174	189	0,1666	109	95	96	108
0,50000	263	218	191	212	0,3333	162	154	144	174
0,66008	240	198	180	189	0,5007	198	175	159	198
					0,6666	175	157	148	177
					0,8332	114	100	101	113

мер, для тех изоморфных смесей, в которых изоморфные элементы принадлежат к одной группе периодической системы.

Проверим это заключение на нескольких примерах. Значения $\Delta H_{\text{см}}$, рассчитанные по уравнению (IX.67) (с параметром $c = 25$ ккал/моль) для твердых растворов щелочноземельных окислов CaO — SrO и SrO — BaO, приведены в последних столбцах табл. IX.5 и IX.6. Легко видеть, что (IX.67) дает результаты, находящиеся между значениями $\Delta H_{\text{см}}$, которые следуют из теорий Вазашерны — Хови и Хиталы. Согласие с опытом, особенно для системы CaO — SrO, таким образом, сохраняется.

Т а б л и ц а IX.10

Сравнение экспериментальных и теоретических теплот смешения твердых растворов CaO—MnO (*кал/моль смеси*)

Мольная доля CoO	ЭДС [44]	Калориметрия [44]	Уравнение (IX.67)	Мольная доля CoO	ЭДС [44]	Калориметрия [44]	Уравнение (IX.67)
0,3	270	380	380	0,6	310	240	435
0,4	310	200	440	0,7	270	165	375
0,5	320	225	450				

В табл. IX.10 результаты экспериментальных измерений теплоты смешения твердых растворов CoO — MnO, сделанные в работе [44] двумя методами — методом ЭДС и калориметрическим, сравниваются с рассчитанными по формуле (IX.67).

Учитывая, что ошибка обеих экспериментальных методик значительна (± 150 ккал/моль), согласие теории с экспериментом можно рассматривать как удовлетворительное.

В работе [45] калориметрически измерена теплота смешения эквимольного состава перовскитовой системы SrTiO₃ — BaTiO₃: 570 ± 80 ккал/моль. Используя экспериментальные данные о параметрах кубической ячейки компонентов, значения $c = 25$ ккал/моль и $n = 12$, получим по уравнению (IX.67)

$\Delta H_{\text{см}} = 500$ кал/моль в хорошем согласии с опытом. Оценка теплоты смешения эквимольного состава ZnS — CdS, $\Delta H_{\text{см}} = 540 \pm 100$ кал/моль смеси [46], также неплохо соответствует теоретическому значению 640 кал/моль. Недостаток экспериментальных данных по теплотам смешения не позволяет дополнить доказательства справедливости уравнения (IX.67).

7. ВКЛАД КОВАЛЕНТНОСТИ В ТЕПЛОТУ СМЕШЕНИЯ

Отказ от чисто ионного описания и переход к расчету $\Delta H_{\text{см}}$ по схеме (IX.5') позволяют развить энергетическую теорию для того важного общего случая, когда компоненты изоморфной смеси обладают не только различными меж-атомными расстояниями, но и различными характерами химической связи (и, в частности, разными структурными типами). В отличие от анализа в разделе 5 здесь мы сразу припишем чистым компонентам различные характеры связей, т. е. различные значения ϵ

$$E_1 = -\frac{A\epsilon_1^2}{R_1} + \rho_1(R_1); \quad E_2 = -\frac{A\epsilon_2^2}{R_2} + \rho_2(R_2). \quad (\text{IX.68})$$

Используем также правило Вегарда в форме

$$R_1 = R - x_2\Delta R \quad R_2 = R + x_1\Delta R \quad (R_2 > R_1)$$

(на основании выводов раздела 5) и предположение о средневзвешенном эффективном заряде атомов в твердом растворе, т. е.

$$\bar{\epsilon} = x_1\epsilon_1 + x_2\epsilon_2. \quad (\text{IX.69})$$

Это предположение получило в последнее время надежные экспериментальные доказательства. Методом ЯКР в работе [47] показано, что степень ионности связи в твердых растворах TlCl — TlBr изменяется с составом по линейному закону. Аналогичный характер изменения ионности связи установлен Л. Л. Макаровым [14] для твердых растворов NaCl — AgCl путем точного измерения химического сдвига рентгеновской $K\alpha$ -линии Ag. Наконец, в работе В. В. Кураша и др. [48] с помощью измерения химического сдвига мессбауэровского спектра Fe в твердых растворах FeS — ZnS разного состава подтверждается реальность предположения (IX.69).

С этими условиями, разлагая в ряды по малому параметру $(\Delta R/R)$ и отбрасывая члены с $(\Delta R/R)^n$, где $n \geq 3$, получаем для электростатического вклада в теплоту смешения

$$\begin{aligned} \Delta H'_1 &= -\frac{A(x_1\epsilon_1 + x_2\epsilon_2)^2}{R} + x_1\frac{A\epsilon_1^2}{R_1} + x_2\frac{A\epsilon_2^2}{R_2} = \\ &= -\frac{A}{R} \left\{ (x_1\epsilon_1 + x_2\epsilon_2)^2 - \left(\frac{x_1\epsilon_1^2 R}{R - x_2\Delta R} + \frac{x_2\epsilon_2^2 R}{R + x_1\Delta R} \right) \right\} = \\ &= -\frac{A}{R} \left\{ (x_1\epsilon_1 + x_2\epsilon_2)^2 - x_1\epsilon_1^2 \left[1 + x_2\frac{\Delta R}{R} + x_2^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \dots \right] - \right. \\ &\quad \left. - x_2\epsilon_2^2 \left[1 - x_1\frac{\Delta R}{R} + x_1^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \dots \right] \right\} = \\ &= x_1x_2\frac{A}{R} \left[(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2)\frac{\Delta R}{R} + (x_2\epsilon_1^2 + x_1\epsilon_2^2)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 \right]. \quad (\text{IX.70}) \end{aligned}$$

Первые два члена в выражении (IX.70) существенно новые по сравнению с соответствующим приближением теории Вазашерны (IX.9) и только последний член содержит аналогичную квадратичную зависимость от $(\Delta R/R)$. Этот последний член отличается от маделунговского члена теории Вазашерны ΔH_1 множителем $(x_2\epsilon_1^2 + x_1\epsilon_2^2)$, т. е. также зависит от характеров связи в чистых компонентах.

Перейдем теперь к учету влияния короткодействующей составляющей энергии атомизации $\rho(R)$ чистых компонентов (IX.68) на величину $\Delta H_{\text{см}}$. Разложение в ряды Тейлора, аналогичное проделанному в ионной теории Вазашерны — Хови, приводит к выражению вида (IX.11), в котором первые и вторые производные от новых потенциалов $\rho(R)$ стоят вместо соответствующих производных от $\phi(R)$ в старой теории. Используем условия равновесия для определения первых производных

$$\rho'_1(R_1) = -\frac{A\varepsilon_1^2}{R_1^2}; \quad \rho'_2(R_2) = -\frac{A\varepsilon_2^2}{R_2^2}, \quad (\text{IX.71})$$

и сокращение, аналогичное соответствующему сокращению Вазашерны (IX.12):

$$\frac{-R\rho''(R)}{\rho'(R)} = \Theta' + 2,$$

где Θ' — новая характеристическая величина, определенная ранее (IX.58). Тогда находим для $\Delta H'_{\text{II}}$, разлагая в ряды и отбрасывая члены с $(\Delta R/R)^3$ и далее:

$$\begin{aligned} \Delta H'_{\text{II}} &= \Delta H'_I - x_1x_2 \frac{A}{R} \left(\frac{R\varepsilon_1^2}{R_1^2} - \frac{R\varepsilon_2^2}{R_2^2} \right) \Delta R + \\ &+ \frac{x_1x_2}{2} \frac{A}{R} \left[x_2 \frac{R\varepsilon_1^2}{R_1^3} (\theta'_1 + 2) + x_1 \frac{R\varepsilon_2^2}{R_2^3} (\theta'_2 + 2) \right] (\Delta R)^2 = \\ &= \Delta H'_I - x_1x_2 \frac{A}{R} \left\{ \frac{\varepsilon_1^2}{R} \left[1 + 2x_2 \frac{\Delta R}{R} + 3x_2^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \dots \right] - \right. \\ &- \frac{\varepsilon_2^2}{R} \left[1 - 2x_1 \frac{\Delta R}{R} + 3x_1^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \dots \right] \left. \right\} \Delta R + \\ &+ x_1x_2 \frac{A}{2R} \left\{ x_2 \frac{\varepsilon_1^2 (\theta'_1 + 2)}{R^2} \left[1 + 3x_2 \frac{\Delta R}{R} + 6x_2^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \dots \right] + \right. \\ &+ x_1 \frac{\varepsilon_2^2 (\theta'_2 + 2)}{R^2} \left[1 - 3x_1 \frac{\Delta R}{R} - 6x_1^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \dots \right] \left. \right\} (\Delta R)^2 = \\ &= \Delta H'_I - x_1x_2 \frac{A}{R} (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2) \frac{\Delta R}{R} - x_1x_2 \frac{A}{R} (x_2\varepsilon_1^2 + x_1\varepsilon_2^2) \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \\ &+ x_1x_2 \frac{A}{R} (x_2\varepsilon_1^2\theta'_1 + x_1\varepsilon_2^2\theta'_2) \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2. \end{aligned} \quad (\text{IX.72})$$

Подставляя теперь значение $\Delta H'_I$ из уравнения (IX.70), видим, что часть членов взаимно погашается, и мы окончательно имеем

$$\Delta H'_{\text{II}} = x_1x_2 \frac{A}{R} \left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + \frac{(x_2\varepsilon_1^2\theta'_1 + x_1\varepsilon_2^2\theta'_2)}{2} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right]. \quad (\text{IX.73})$$

Вспоминая простую связь между Θ' и Θ при 0°K , установленную нами ранее (IX.59), найдем после соответствующих подстановок в предыдущее уравнение, что

$$\Delta H'_{\text{II}} = x_1x_2 \frac{A}{R} \left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + \frac{x_2\theta_1 + x_1\theta_2}{2} \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right]. \quad (\text{IX.74})$$

Легко убедиться, что второй член уравнения (IX.74) полностью совпадает со вторым приближением теории Вазашерны — Хови (IX.13') и таким об-

разом практически не зависит от характера связи чистых компонентов, точно так же, как в случае компонентов с близкими характеристиками химической связи (см. раздел 5). Это дает нам основание, не переходя к рассмотрению смещений атомов и частичного упорядочения, которые не изменяют основной формы этого выражения, а также опираясь на анализ, проведенный ранее в разделах 5 и 6, заменить второй член уравнения (IX.73) на общую формулу (IX.67):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}} &= x_1 x_2 \left[\frac{332A}{R} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + c m z_M z_X (\Delta R/R)^2 \right] \text{ ккал/моль} = \\ &= 332 x_1 x_2 \left[\frac{A}{R} (\Delta \varepsilon)^2 + c' m z_M z_X (\Delta R/R)^2 \right] \text{ (ккал/моль)}. \end{aligned} \quad (\text{IX.75})$$

В этой основной формуле, которая дает результат в ккал/моль смеси $c' = c/332$, R — выражается в Å, остальные величины безразмерные.

Рассмотрим несколько примеров расчета $\Delta H_{\text{см}}$ по этому уравнению с учетом $\Delta \varepsilon$. В работе [47] методом ЯКР была определена с высокой точностью разность степеней ионности связи компонентов твердого раствора $\text{TlCl} - \text{TlBr}$. Она оказалась равной $\Delta \varepsilon = 0,023$. Сравнение расчета по (IX.75) с этим значением $\Delta \varepsilon$ и экспериментальных значений $\Delta H_{\text{см}}$ дается в табл. IX.9. Можно видеть, что учет даже такой малой разности в характерах связи, как в этом случае, существенно улучшает согласие теории с опытом. Если же разность степеней ионности компонентов $\Delta \varepsilon \geq 0,05$, то добавка за счет первого члена (IX.75) к теплоте смешения в области средних составов может достигать 50—100 кал и более (при $z_M z_X > 1$), и ее включение становится необходимым.

Этот последний случай имеет место для твердых растворов $\text{NaCl} - \text{AgCl}$ и $\text{NaBr} - \text{AgBr}$, изученных калориметрически в работе [49]. К сожалению, нет достаточно точных определений $\Delta \varepsilon$ для этих систем. Оценки с помощью концепции электроотрицательностей или большинства методов определения эффективных зарядов слишком грубы для количественного расчета, так как абсолютная точность их не превышает $\pm 0,1$ единицы электростатического заряда (глава V). Поэтому мы прибегли к подбору значений $\Delta \varepsilon$, которые обеспечивают согласие с опытом. В табл. IX.11 приводится сравнение теории с опытом для этих систем. Можно видеть, что выбор $\Delta \varepsilon = 0,11$ для первой системы и $\Delta \varepsilon = 0,10$ для второй приводит к совпадению с опытом в пределах ошибок последнего. Эти оценки разностей степеней ковалентности га-

Т а б л и ц а IX.11

Сравнение теоретических и экспериментальных теплот образования твердых растворов $\text{NaCl}-\text{AgCl}$ и $\text{NaBr}-\text{AgBr}$

$x(\text{NaCl})$	$\text{NaCl}-\text{AgCl}$			$x(\text{NaBr})$	$\text{NaBr}-\text{AgBr}$		
	$\Delta H_{\text{см}}, \text{ ккал/моль}$				$\Delta H_{\text{см}}, \text{ ккал/моль}$		
	(IX.67)	(IX.75) $\Delta \varepsilon = 0,11$	эксперимент [49]		(IX.67)	(IX.75) $\Delta \varepsilon = 0,10$	эксперимент [49]
0,85	14	335	350 ± 90	0,87	52	271	290 ± 70
0,75	20	492	580 ± 80	0,77	82	426	440 ± 90
0,60	26	633	630 ± 50	0,70	97	505	520 ± 90
0,50	28	660	650 ± 30	0,65	106	549	600 ± 100
0,35	25	603	580 ± 50	0,50	118	607	510 ± 50
0,15	14	339	340 ± 20	0,45	117	602	510 ± 40
				0,27	94	483	450 ± 30

логенидов натрия и серебра представляются вполне разумными из общих теоретических соображений.

Следует обратить внимание также на то, что расчет по формуле (IX.67), без учета различия в характерах связи компонентов, дает очень малые по сравнению с опытными величины. Это и понятно, так как разница в размерах (параметрах решетки, межатомных расстояниях) компонентов в этих системах очень мала: $\Delta R/R = 0,017$ и $0,035$ соответственно.

8. ОЦЕНКА ПРЕДЕЛОВ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Если известны термодинамические функции смешения ($\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$), то может быть решена задача определения пределов стабильности твердого раствора в зависимости от температуры. В теории регулярных растворов ($\Delta H_{см} = x_1 x_2 Q$ и $\Delta S_{см} = \Delta S_{см}^{ид}$) определение пределов изоморфной смесимости компонентов основано на простой зависимости между критической температурой распада $T_{кр}$ и энергией Q :

$$T_{кр} = \frac{Q}{2R}, \quad (\text{IX.4})$$

где R — универсальная газовая постоянная. Если Q выражается в кал/моль смеси, то (IX.4) становится

$$T_{кр} (^{\circ}\text{K}) = \frac{Q}{4}. \quad (\text{IX.76})$$

На рис. 102 показана кривая распада регулярного твердого раствора, построенная по уравнению Беккера [50] в координатах приведенная температура $T/T_{кр}$ — состав. Область несмесимости представляет собой симметричный относительно состава купол вследствие того, что и $\Delta H_{см}$, и $\Delta S_{см}$ — функции, симметричные в теории регулярных растворов (см. IX.3).

Уравнение (IX.67) позволяет получить более точное приближение. В этом случае энергия смешения Q зависит от состава

$$Q = cmnz_M z_X \left(\frac{\Delta R}{x_1 R_1 + x_2 R_2} \right)^2 \simeq cmnz_M z_X \left(\frac{\Delta R}{R_1} \right)^2 \left(1 - 2x_2 \frac{\Delta R}{R_1} + \dots \right) \quad (\text{IX.77})$$

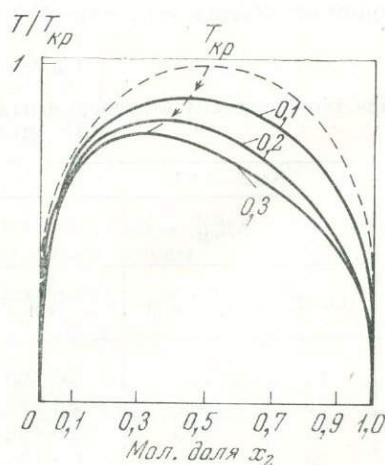
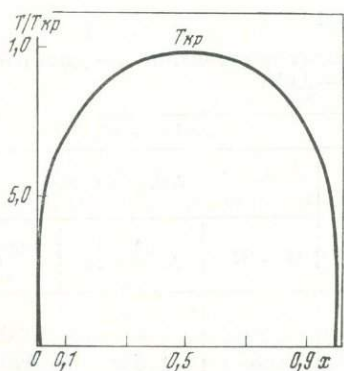


Рис. 102. Кривая распада регулярного твердого раствора

Рис. 103. Асимметричные кривые распада твердых растворов для случаев $\Delta R/R_1 = 0,1; 0,2; 0,3$

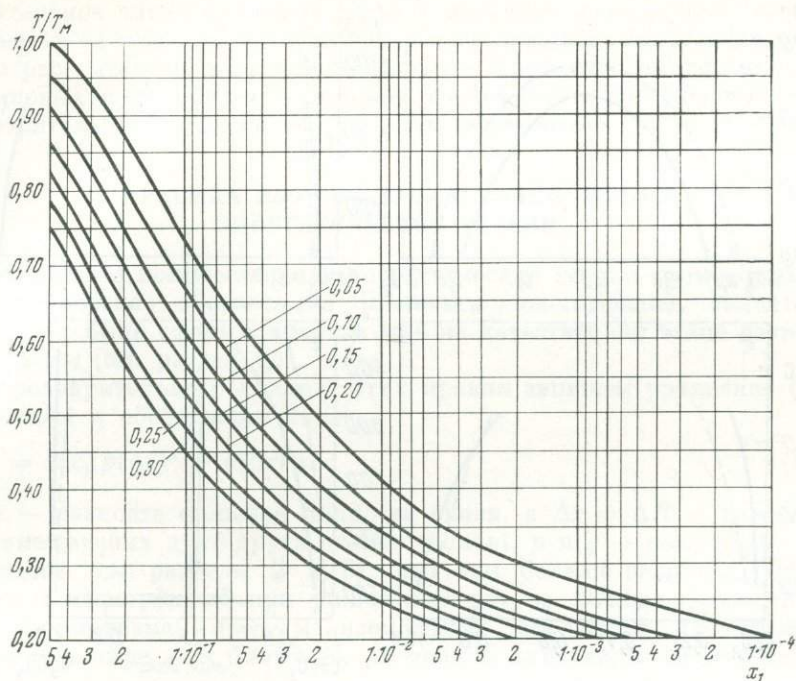


Рис. 104. Номограмма для определения пределов растворимости компонента с меньшими размерами в зависимости от T и $\Delta R/R_1$. Верхняя кривая соответствует симметричному случаю (кривая Беккера, рис. 102). Цифры у кривых соответствуют значениям $\Delta R/R_1$.

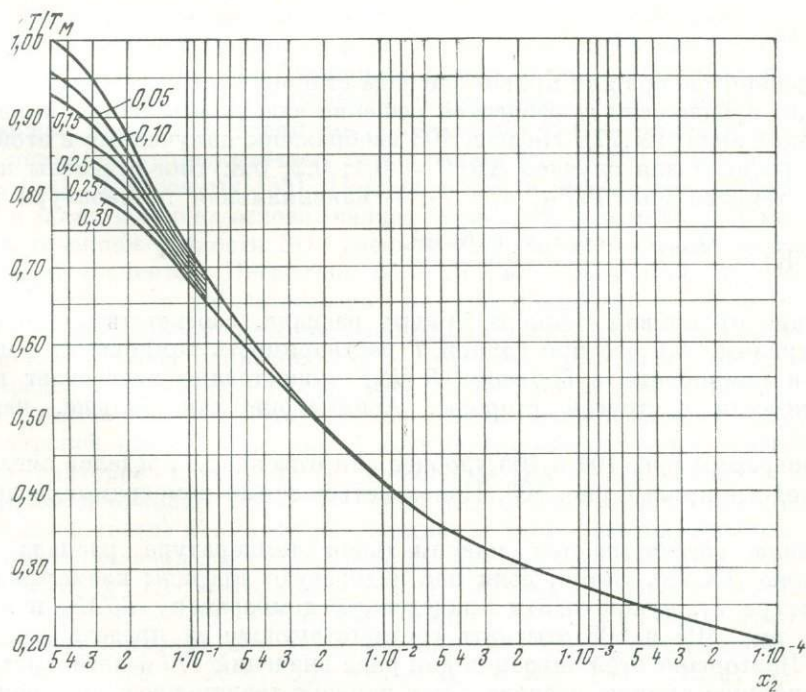


Рис. 105. Номограмма для определения пределов растворимости компонента с большими размерами в зависимости от T и $\Delta R/R_1$.

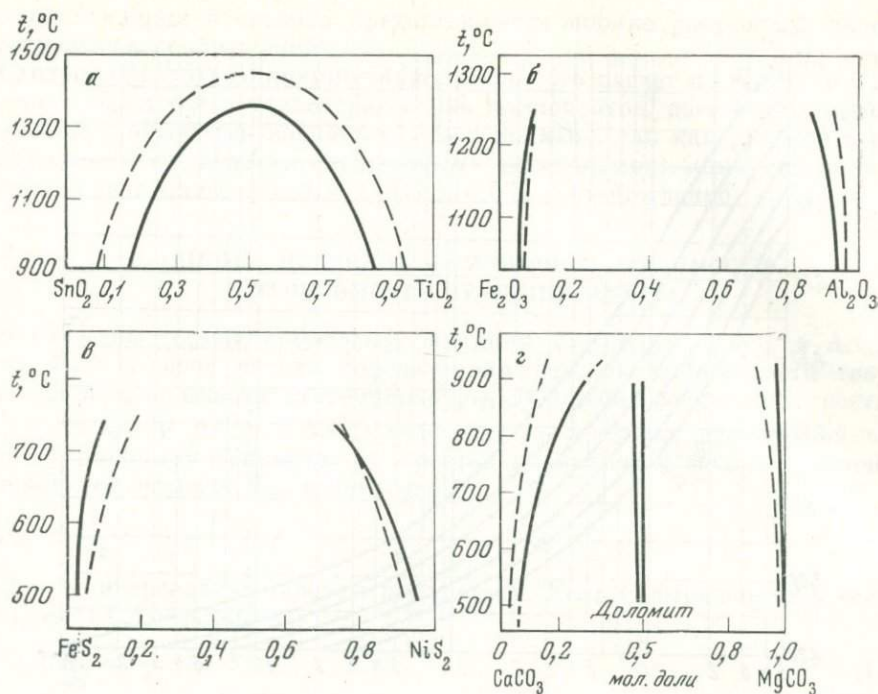


Рис. 106. Кривые распада твердых растворов: экспериментальные — сплошные линии, теоретические — пунктир

α — система TiO_2 — SnO_2 ; β — система Fe_2O_3 — Al_2O_3 ; γ — система FeS_2 — NiS_2 ; δ — система MgCO_3 — CaCO_3

и уравнение Беккера для кривой распада становится непригодным. В работе [51] было предложено графическое решение задачи отыскания кривой распада при Q вида (IX.77). На рис. 103 изображены полученные в этой работе кривые распада для случаев $\Delta R/R = 0,1; 0,2; 0,3$. Они отнесены к приведенной температуре T/T_M , где T_M — максимальная температура распада

$$T_M (\text{°K}) = \frac{Q_{\max}}{4} = \frac{c m n z_M z_X (\Delta R/R_1)^2}{4}. \quad (\text{IX.78})$$

В отличие от кривой Беккера кривые распада, соответствующие (IX.77), асимметричны, так что при данной T растворимость компонента с меньшим R (R_1) в компоненте с большим R (R_2) существенно превышает пределы растворимости, с другой стороны. Асимметрия тем больше, чем больше $\Delta R/R_1$.

Номограммы рис. 104 и 105 удобнее для отыскания пределов смесимости, чем исходные кривые рис. 103. Пользоваться этими номограммами довольно просто.

Сначала рассчитывается максимальная температура распада T_M по уравнению (IX.78). Затем, если нас интересуют пределы изоморфизма при температуре T_1 , нужно найти приведенную температуру T_1/M_M и из номограммы рис. 104 и 105 отыскать соответствующие ей пределы смесимости x_1 и x_2 . Повторение этой операции для ряда значений T/T_M позволяет восстановить полную кривую распада. Этот вариант теории пределов изоморфной смесимости может быть назван приближением асимметричных регулярных растворов.

Значительное число примеров расчета пределов изоморфной смесимости в зависимости от температуры приведено в работах [37, 39, 51]. На рис. 106 показаны рассчитанные и экспериментальные пределы изоморфизма в некоторых окисных и сульфидных системах. Существует, как правило, вполне удовлетворительное согласие теории с экспериментом.

9. ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Изложенная выше количественная энергетическая теория изоморфизма дает прочное физическое обоснование правилам изоморфизма, значительная часть которых была сформулирована еще на качественном этапе разработки этой проблемы (см. раздел 1).

Для предварительного анализа этих правил запишем уравнение (IX.75) в упрощенном и обобщенном виде:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 [p(\Delta \epsilon)^2 + q(\Delta r)^2]. \quad (\text{IX.75}')$$

Здесь $\Delta \epsilon$ — разность степеней ионности связи, а $\Delta r = \Delta R$ — разность радиусов замещающих друг друга атомов (ионов), p и q — константы.

Напомним (см. разделы 2 и 8), что чем больше величина $\Delta H_{\text{см}}$, тем уже пределы изоморфизма при данной температуре. Отсюда следует основное правило изоморфизма: пределы изоморфных замещений некоторой пары элементов тем шире, чем ближе их размеры и характеры образуемых ими связей.

Это правило полностью соответствует основному эмпирическому правилу В. М. Гольдшмидта: широкий изоморфизм элементов проявляется при разности ионных радиусов не более 15% и близости поляризационных свойств. Однако, как уже обращали внимание [7] и как будет особенно ясно из дальнейшего, не следует придавать цифре 15% значения сколько-нибудь строго установленной границы. Если первая часть указанного выше правила (относительно разности размеров) довольно очевидна, то вторая, относящаяся к различию характеров связи, по-видимому, еще не была столь четко выражена из-за отсутствия до последнего времени единого и простого способа описания промежуточных типов связи. Так, Файф [52], Рамберг [53], Рингвуд [54], Поваренных [55], Нокколдс [56] и некоторые другие авторы пришли к заключению на основе анализа огромного геохимического материала, что с увеличением разности ЭО уменьшаются и изоморфные возможности данной пары элементов. Поскольку $\Delta \chi \sim \Delta \epsilon$ (см. главу IV), то уравнение (IX.75') представляет доказательство этого утверждения.

Из приближительной пропорциональности разности орбитальных ЭО и разности потенциалов ионизации $\Delta \chi \sim \Delta I (\sim \Delta \epsilon)$, следует также, что наблюдения Аренса [57], Лебедева [58], Таусона [59] об ограниченности изоморфизма элементов с существенно различными потенциалами ионизации валентных электронов имеют столь же серьезные основания. Учет эффекта различия характеров связи $\Delta \epsilon$ в уравнении (IX.75') и основном правиле изоморфизма необходим для объяснения фактов отсутствия (или чрезвычайной ограниченности) изоморфной смесимости таких весьма близких по размерам, но отличающихся по ЭО, ионов, как Na^+ и Cu^+ ($\Delta r = 0\%$, $\Delta \chi = 0,9$), K^+ и Ag^+ ($\Delta r = 18\%$, $\Delta \chi = 1,1$), Ca^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r = 5\%$, $\Delta \chi = 0,6$) или Hg^{2+} ($\Delta r = 8\%$, $\Delta \chi = 0,9$), Mg^{2+} и Zn^{2+} ($\Delta r = 12\%$, $\Delta \chi = 0,4$), несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений Na^+ и K^+ ($\Delta r = 36\%$, $\Delta \chi = 0,1$), K^+ и Rb^+ ($\Delta r = 12\%$, $\Delta \chi = 0,0$), Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r = 16\%$, $\Delta \chi = 0,1$), Sr^{2+} и Ba^{2+} ($\Delta r = 15\%$; $\Delta \chi = 0,1$), Zn^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r = 19\%$, $\Delta \chi = 0,1$), с той же или большей разницей в размерах, но с меньшей разностью $\Delta \chi$ (из табл. IV.14).

Для более подробного анализа уравнений (IX.67) и (IX.75) запишем размерный параметр в виде

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_2 - R_1}{x_1 R_1 + x_2 R_2} = \frac{(r_2 + r) - (r_1 + r)}{x_1 (r_1 + r) + x_2 (r_2 + r)} = \frac{r_2 - r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r} = \frac{\Delta r}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r} \quad (\text{IX.79})$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы замещающих друг друга атомов (ионов), а r — радиус общего атома (или радикала). Первый вывод, который следует из рассмотрения (IX.79), сводится к тому, что различные системы радиусов атомов (или ионов) не имеют друг перед другом существенных преимуществ при количественном изучении изоморфизма. Если две системы радиусов ионов (или атомов) обладают одинаковой точностью при вычислении межатомных расстояний по обычному правилу аддитивности:

$$R_1 = r_1 + r = r_1' + r'; \quad R_2 = r_2 + r = r_2' + r', \quad (\text{IX.80})$$

то, очевидно, что $\Delta r = \Delta r'$ и, следовательно, обе системы могут быть использованы с одинаковым успехом, независимо от того, насколько различаются значения отдельных радиусов по абсолютной величине. Более подробно этот вопрос рассматривается в статье [60] и главе III настоящей работы.

Переход к радиусам атомов или ионов в размерном параметре (IX.79), хотя и вносит некоторую дополнительную ошибку в расчет $\Delta H_{\text{см}}$ вследствие приближенного характера равенств (IX.80), является, однако, очень полезным и часто необходимым, если неизвестны точные межатомные расстояния для обоих или одного из чистых компонентов. Последнее обстоятельство должно быть обычным при изучении изоморфизма редких и рассеянных элементов (эндокриптия), так как чистые компоненты — соединения редких элементов — не существуют в природе и часто не получены синтетически.

Т а б л и ц а IX.12

Пределы изоморфной смесимости Ca и Ba в некоторых кислородных соединениях

Система I—II	Размерный параметр ($x_1 = x_2 = 0,5$) и к.ч.	T_M , °K	Экспериментальные пределы взаимной растворимости в мольных % второго компонента при 1000—1200° C
CaO—BaO	0,138; 6	4500	Отсутствуют твердые растворы
CaCO ₃ —BaCO ₃	0,097; 9	3600	0—15 и 80—100 [62]
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F—Ba ₅ (PO ₄) ₃ F	0,095; 8	3100	0—6 и 64—100 [63]
CaWO ₄ —BaWO ₄	0,075; 8	2000	0—5 и 90—100 [64, 65]
CaTiO ₃ —BaTiO ₃	0,061; 12	2000	0—20 и 50—100 [66]
Ca(NO ₃) ₂ —Ba(NO ₃) ₂	0,066; 12	1600	0—45 и 90—100 [67]
Ca ₂ SiO ₄ —BaSiO ₄	0,044; 6	1000	Непрерывные твердые растворы [68, 69]
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ —BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0,03; 7	600	Непрерывный ряд (?)

Переход к радиусам в формуле (IX.79) неполный: в знаменателе размерного фактора сохраняется среднее межатомное расстояние. Это обстоятельство носит принципиальный характер, так как нельзя рассматривать изоморфизм некоторой пары атомов как универсальное свойство безотносительно к конкретным особенностям кристаллической фазы, в которой замещение происходит. Изменение межатомных расстояний (т. е. знаменателя в факторе $\Delta r/R$) при переходе от одного класса соединений одной и той же изоморфной пары к другому в основном из-за изменения радиуса общего радикала r

приводит к тому, что границы их смесимости в разных соединениях оказываются совершенно различными при одних и тех же термодинамических условиях. Это подробно рассмотрено в работе [61] на примере изоморфных пар Mg — Ca и Ca — Ba. Пределы взаимной растворимости Ca и Ba в ряде систем кислородных соединений в зависимости от размерного параметра приведены в табл. IX.12. Можно видеть, что эти пределы резко расширяются вместе с уменьшением размерного параметра, от отсутствия растворимости в системе окислов до непрерывной растворимости в силикатных системах при 1000—1200° С. Расширению экспериментальных пределов смесимости в табл. IX.12 соответствует уменьшение температуры распада T_M , оцененной по уравнению (IX.78). Для изоморфизма обычно расширение пределов замещений (изоморфной емкости) с усложнением состава, рассмотренное Д. П. Григорьевым на примере соединений Mg и Ca [70]. Это явление получает логичное объяснение на основе формулы (IX.79): средние межатомные расстояния в сложных соединениях больше по сравнению с простыми, так как в них присутствуют крупные анионные радикалы, играющие роль общей структурной единицы¹. Поэтому для них становится меньше параметр $\Delta r/R$, и, следовательно, понижается критическая температура распада $T_{кр}$, увеличивая тем самым взаимную растворимость при данной T .

Уравнение (IX.67) дает теоретическое объяснение правила полярности изоморфизма Гольдшмидта: более мелкий ион легче замещает более крупный, чем наоборот. Это связано с тем, что энергия смещения изменяется с составом (IX.77), причем она максимальна при растворении более крупной примеси в решетке меньшего по размеру хозяина ($x_2 \rightarrow 0$) и минимальна при растворении мелкой примеси в решетке более крупного хозяина ($x_2 \rightarrow 1$). Легко видеть также, что явление полярности изоморфизма имеет прямое отношение к асимметрии кривых распада твердых растворов, подробно рассмотренной в предыдущем разделе.

Следует указать также на значительную роль формальных зарядов z (валентностей) в определении пределов взаимной растворимости, которая диктуется уравнением (IX.67). Квадратичная зависимость $\Delta H_{см}$ от z указывает на очень быстрое сужение границ растворимости (повышение $T_{кр}$) с увеличением валентности замещающих друг друга атомов. Это явление было отмечено А. С. Поваренных на ряде геохимических примеров [71]. Рассмотрим для подтверждения несколько искусственных систем. Так, если в системе CaO — SrO ($mz_{MzX} = 4$, $\Delta R/R = 0,07$) непрерывный ряд твердых растворов образуется при температуре 1000° и ниже, то в системе TiO₂ — SiO₂ ($mz_{MzX} = 12$, $\Delta R/R = 0,05$) ниже 1350° уже происходит распад, а α -Al₂O₃ (корунд) и α = Fe₂O₃ ($mz_{MzX} = 15$, $\Delta R/R = 0,04$) при 1300° растворяют только около 10 вес. % другого компонента [56]. Эти примеры указывают на ведущую роль фактора валентности, подавляющего в таких случаях эффект значительного уменьшения размерного параметра.

ВЫВОДЫ

1. Качественный этап изучения изоморфных замещений атомов в кристаллических структурах завершился установлением основных физико-химических закономерностей и обобщением эмпирических геохимических наблюдений.

2. Ионная теория энергии решетки является хорошей основой для количественного описания термодинамических свойств и стабильности лишь узкой группы твердых растворов — щелочно-галлоидных.

¹ Напомним, что в рамках излагаемой теории мы рассматриваем сложные соединения как псевдобинарные, т. е. атомные группировки, например анионный радикал, считаем единой частицей с суммарным зарядом и эффективным радиусом.

3. В общей энергетической теории твердых растворов замещения, основанной на представлениях об энергии атомизации кристалла, тепловой эффект образования твердых растворов является функцией различия размеров замещающих друг друга атомов и различия характеров образуемых ими химических связей.

4. Количественная энергетическая теория позволяет не только объяснить природу основных правил изоморфизма, но и предсказать пределы изоморфных замещений в зависимости от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Вернадский. Очерки и речи акад. В. И. Вернадского, т. I. Петроград, Научн. хим.-техн. изд-во, 1922.
2. В. М. Гольдшмидт. В сб. «Основные идеи геохимии», вып. 1. М., Госхимтехиздат, 1933.
3. V. M. Goldschmidt. J. Chem. Soc., 1937, 655.
4. А. Е. Ферсман. Геохимия. Избр. труды, т. III—IV. М., Изд-во АН СССР, 1958.
5. Е. С. Макаров. Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973.
6. В. С. Урусов. В сб. «Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах». М., изд-во «Наука», 1971.
7. В. А. Киргинский, А. А. Ярошевский. Записки Всес. мин. об-ва, 1967, 96, вып. 5.
8. H. Grimm, K. F. Herzfeld. Z. Physik., 1923, 16, 77.
9. I. A. Wasastjerna. Soc. Scient. Fenn., Comment. Phys. Math., 1949, XV, N 3.
10. V. Hovi. Soc. Scient. Fenn., Comment. Phys. Math., 1950, XV, № 12.
11. I. A. Wasastjerna. Soc. Scient. Fenn., Comment. Phys., Math., 1946, XIII, № 5.
12. I. A. Wasastjerna. Soc. Scient. Fenn., Nova Ser., 1944, 3, № 8.
13. M. V. Lister, N. F. Meyers. J. Phys. Chem. 1958, 62, 145.
14. Л. Л. Макаров. Щелочные галогениды и их твердые растворы. Докт. дисс., ЛГУ, 1972.
15. J. Hietala, Ann. Acad. Sci. Fenn., Physica, 1963, AVI, № 121, 122.
16. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ, 1962.
17. B. G. Dick, T. P. Das, Phys. Rev., 1962, 127, 1053.
18. B. G. Dick, T. P. Das. J. Appl. Phys., 1962, 33, 2815.
19. T. B. Douglas. J. Chem. Phys., 1966, 45, 4571.
20. D. L. Fancher, G. R. Barsch. J. Phys. Chem. Solids, 1969, 30, 2503, 2517.
21. В. С. Урусов. Изв. АН СССР, серия хим., 1969, № 12.
22. O. D. Slagle, H. A. McKinstry. Acta Cryst., 1966, 21, 1013.
23. W. T. Barrett, W. E. Wallace. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 2.
24. W. E. Wallace, J. Chem. Phys., 1949, 17, N 11.
25. И. Т. Срывалин, О. А. Есин, В. Г. Корпачев. Усп. химии, 1966, 35, вып. 1.
26. H. E. Steinwehr. Z. Kristallogr., 1967, 125, 360.
27. М. С. Иванкина. Изв. вузов, серия физ., 1958, № 3.
28. M. A. Fineman, W. E. Wallace. J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, N 12.
29. J. E. Nickels, M. A. Fineman, W. E. Wallace. J. Phys. Colloid. Chem., 1949, 53, N 5.
30. В. С. Урусов. Ж. физ. хим., 1969, 43, № 12.
31. Г. В. Флидлидер, П. В. Ковтуненко, Е. В. Киселева, А. А. Бундель. Ж. физ. хим., 1966, 40, № 10.
32. M. L. Higgins, Y. Sakamoto. J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, 241.
33. H. Huber, S. Wagener. Z. techn. Phys., 1942, 23, № 1.
34. A. Eisenstein. J. Appl. Phys., 1946, 17, 434.
35. Е. П. Остапенко. Изв. АН СССР, серия физ., 1966, 20, 1105.
36. В. Д. Гребенюк, И. В. Кавич, О. Г. Миколайчук, И. Т. Романчук. Укр. физ. ж., 1967, 12, № 5.
37. В. С. Урусов. Изв. АН СССР, серия неорган. матер., 1969, 5, № 4.
38. J. Hietala. Ann. Acad. Scient. Fenn., Physica, 1963, AVI, N 123.
39. В. С. Урусов. Геохимия, 1972, № 8.
40. Справочник физических констант горных пород. Изд-во «Мир», 1969.
41. J. R. Krstanovič, Acta Crystallogr., 1958, 11, 896.
42. V. Hovi. Acta Metallurg., 1956, 4, N 3.
43. V. Hovi. Acta Metallurg., 1958, 6, N 4.
44. S. Seetharaman, K. P. Abraham, Scripta Metallurg., 1969, 3, № 12.
45. K. K. Kelley, S. S. Todd, E. G. King. U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1954, № 5059.
46. А. В. Вишняков, А. А. Бундель. Ж. физ. хим., 1966, 40, 726.
47. S. Hafner. J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, 1881.
48. В. В. Кураш, Е. С. Макаров. Геохимия, 1972, № 5.
49. O. J. Kleppa, S. V. Meschel. J. Phys. Chem., 1965, 69, № 10.
50. R. Becker. Z. Metallkunde, 1937, 29, № 8.
51. В. С. Урусов. Геохимия, 1971, № 4.
52. W. S. Fyfe. Amer. Miner., 1951, 36, 538.
53. H. Ramberg, J. Geol., 1952, 60, 4, 331.

54. *A. E. Ringwood. Geoch. Cosmoch. Acta*, 1955, 7, 189.
55. *А. С. Поваренных. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва*, 1964, № 18, вып. 2, 126.
56. *S. R. Nockolds. Geol. Cosmoch. Acta*, 1966, 30, 267.
57. *L. H. Ahrens. Geoch. Cosmoch. Acta*, 1952, part I, 2, N 3; 1953; part 2, 3, N 1.
58. *В. И. Лебедев. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ*, 1957.
59. *Л. В. Таусон. В сб. «Физико-химические условия магматизма и метасоматоза». М., изд-во «Наука», 1964.*
60. *В. С. Урусов. В сб. «Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах». М., изд-во «Наука», 1971.*
61. *В. С. Урусов. Геохимия*, 1968, № 9.
62. *I. Terada. Nature*, 1953, 171, N 4351.
63. *A. N. Akhavan, G. Montel. Compt. rend. Acad. sci.*, 1959, 248, 2486.
64. *L. Y. Chang Luke. Amer. Miner.*, 1967, 52, N 3—4.
65. *М. И. Томбак, Л. Н. Демьянец, П. Е. Ланскер. Изв. АН СССР, серия неорган. матер.*, 1967, 3, № 6.
66. *Э. Ж. Фрейдфельд, А. А. Анситис, В. Я. Фрицберг. Изв. вузов, физика*, 1959, № 4.
67. *H. Th Ringdal, Z. Krist.*, 1932, 82.
68. *Н. А. Торопов, П. Ф. Коновалов. Докл. АН СССР*, 1938, 20, № 9.
69. *Н. А. Торопов, П. Ф. Федоров. Ж. неорг. хим.*, 1964, 9, вып. 8.
70. *Д. П. Григорьев. В кн. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». М.—Л., Изд-во АН СССР*, 1946.
71. *А. С. Поваренных. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1966.*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель кристаллохимии, науки, возникшей в конце прошлого и начале нынешнего века на стыке двух областей классического естествознания — химии и кристаллографии, заключается в установлении закономерных зависимостей между составом и физическими свойствами кристаллических веществ (Гольдшмидт, 1931). Решение этой проблемы можно разделить на два основных этапа: а) выяснение законов и правил (в основном эмпирических) образования кристаллических структур из ионов, атомов и их групп, б) установление связи между химическим составом и физическими свойствами кристаллов. Таким образом, задача второго этапа совпадает с основной целью кристаллохимии.

Основной закон кристаллохимии был сформулирован одним из ее основоположников, В. М. Гольдшмидтом¹, следующим образом: «... строение кристалла определяется числом структурных единиц кристалла, их размерами и их поляризационными свойствами». Ясно, что этот закон соответствует духу первого этапа развития кристаллохимии, точнее, он резюмирует содержание структурной кристаллохимии.

Если иметь в виду простые неорганические соединения и особенно минералы, то можно утверждать, не опасаясь впасть в грубую ошибку, что первый этап развития кристаллохимии близится к завершению. Действительно, рентгеноструктурный анализ позволил установить атомное строение очень многих веществ, что, в свою очередь, дало возможность провести подробную классификацию и систематизацию структурных типов кристаллов, установить основные правила, связывающие структуру с химическими свойствами и размерами структурных единиц (атомов и их групп). Появились новые варианты формулировки основного закона кристаллохимии, большинство из которых вводит состояние (характер) химической связи в качестве одного из основных факторов, определяющих структуру кристалла (Поваренных, 1962). Понятие характера химической связи заменяет в них более старые представления о поляризационных свойствах ионов.

На этой прочной основе строится в настоящее время переход к решению задач второго этапа, которые относятся, собственно говоря, к задачам энергетической кристаллохимии. Обращаясь к ним, следует напомнить второй принцип кристаллохимии, высказанный А. Ф. Капустинским (Изв. Сектора физ.-хим. анализа, VIII, 1934, стр. 112) в такой форме: «... Энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются количеством его структурных единиц, их размерами, их валентностями, а в ряде случаев и поляризационными свойствами атомов». Эта формулировка кладет в основу геометрическую структуру, пространственное расположение атомов в кристалле. Нам представляется, что система концепций и фактов, приведенных в этой книге, в настоящее время позволяет обосновать «обращенный» вариант второго принципа, в котором акцент смещается на противоположный: структура и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодейст-

¹ См. сб. «Основные идеи геохимии». Л., Госхимтехиздат, 1933, вып. 1, стр. 79.

вия атомов, зависящей от их размеров и электронного строения их валентных оболочек. Это определение соответствует общему термодинамическому принципу достижения равновесия: пространственное распределение атомов в твердом состоянии организуется в такую кристаллическую структуру, которая обеспечивает минимум энергии межатомного взаимодействия. Такое понимание второго закона кристаллохимии сближает ее с сопредельными науками, физикой и химией твердого тела, физической химией, геохимией и т. д., поскольку все они объединяются в цельное знание о строении и свойствах вещества общими законами термодинамики.

Заканчивая эту книгу, хочется вспомнить слова А. Е. Ферсмана, относящиеся к 1934 г. (Геохимия, т. I, стр. 38): «...совершенно ясно, что построение (кристаллохимии), в самой широкой постановке, должно дать возможность теоретически, из данного количества определенных атомов, при данной термодинамической обстановке (особенно температуре, давлении) предсказать не только ту решетку, которая должна получиться, но и все свойства этой решетки, т. е. свойства полученного химического соединения или минерала. Но это цель, до которой пока еще очень далеко». Если эта книга хотя бы на шаг приближает нас к указанной цели, автор будет считать свою задачу выполненной.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.	3
----------------------	---

Часть первая

Классическая теория энергии кристаллической решетки

Глава I	
Энергия сцепления кристалла (энергии решетки и атомизации, их соотношение и границы применимости) . . .	7
Глава II	
Константы Маделунга структурных типов неорганических кристаллов	55
Глава III	
Проблема радиусов атомов и ионов. Сравнение с экспериментальной картиной распределения электронной плотности	92

Часть вторая

Современные представления о характере и энергии химической связи в кристаллах

Глава IV	
Орбитальные электроотрицательности и характер химической связи	123
Глава V	
Эффективные заряды атомов в кристаллах и некоторые методы их определения	156
Глава VI	
Полуэмпирические расчеты энергии атомизации кристаллов	200

Часть третья

Энергетические концентрации в кристаллохимии,
геохимии и минералогии

Глава VII

Концепция обобщенных кислот и оснований в кристаллохимии и геохимии. Кислотно-основные равновесия и сродство элементов друг к другу 227

Глава VIII

Энергия атомизации и свойства кристалла 256

Глава IX

Энергетическая теория твердых растворов замещения (изоморфных смесей) 293

Заключение 332

Вадим Сергеевич Урусов

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

*Утверждено к печати
Ордена Ленина институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского*

Редактор
В. В. Ершов

Редактор издательства
Н. В. Знаменская

Художник
А. Д. Смеляков

Художественный редактор
С. А. Литвак

Технический редактор
И. Н. Жмуркина

Сдано в набор 25/VI 1975 г.
Подписано к печати 12/XI 1975 г.
Формат 70×108¹/₁₆.
Бумага типогр. № 1.
Усл. печ. л. 29,4.
Уч.-изд. л. 28,7.
Тираж 1450 экз.
Т-16393.
Тип. зак. 2576.
Цена 2 р. 38 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва К-62,
Подсосенский пер., 21
2-я типография
изд-ва «Наука»
121099, Москва
Г-99, Шубинский пер., 10.

1572