

В. В. КОЗИК

**ХИМИЯ ТВЕРДЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ**

Олей. (В учебнике
агается — W). Процент отбора е
5 n — численность (объем) выборочной сов
еду N — численность (объем) генеральной сое
-в. выборочная Доля

$$W = \frac{m}{n} \quad \begin{array}{l} m — \text{число единиц выборочной совокупнос} \\ n — \text{численность (объем) выборочной сое} \end{array}$$

Задача № 4 составлена на тему «Ряде
литические показатели динамики обязате.
таблице. График постройте с соблюдением
(ох — годы, oy — показатель) и правильно
с. 140—141, 143, 153).

Задачи № 5, № 6 — на тему «Индекс
отнеситесь к решению задачи № 5. Уясни
сов постоянного и переменного состава
за эти индексы принимаются индексы с по
менными весами или агрегатные индексы
четным и базисным весам (см. с. 291).

Задача № 7 составлена на тему «Стат

ТОМСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. В. КОЗИК

ХИМИИ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Часть I

Под редакцией доктора химических наук

В. В. Серебренникова



Издательство Томского университета

Томск - 1985

1-589344

546:541.2(075.8)

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета

Удк 546:541.2/541.7(0.75)

Козик В.В. Химия твердых неорганических веществ: Учебное пособие. Ч. I. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 1985. - 127 с. - 60к. 300 экз. 1805000000.

В пособии приведены сведения о природе твердых веществ. Рассмотрены вопросы кристаллического состояния ионных веществ.

В разделах, посвященных реальному кристаллу, раскрыта роль дефектов, поверхности, электронной и остовной подсистем твердого вещества. Знание этих вопросов поможет исследователю понять их основополагающую роль в реакционной способности твердых веществ.

Квантово-механическому описанию твердого вещества посвящен отдельный раздел, где также отражены вопросы прогнозирования свойств неорганических веществ.

для студентов-химиков и материаловедов.

Рецензент - кандидат химических наук В.Г.Столярчук

К 1805000000 80-85
I77(012)-85



Издательство Томского университета, 1985

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие современной техники идет стремительными темпами. В последние десятилетия возникли микроэлектроника, квантовая электроника, оптическая электроника, космическая техника, солнечная энергетика, ядерная техника. Развитие этих областей техники требует непрерывного создания новых материалов.

Можно смело сказать, что научно-технический прогресс на современном этапе немислим без появления новых материалов.

Важность работ по созданию новых материалов отмечена в принятых на XXVI съезде КПСС директивных документах по "Основным направлениям экономического и социального развития СССР на 1961-1965 гг. и на период до 1990 года", согласно которым особое внимание следует уделить развитию полупроводниковых, особенно чистых и специальных материалов, разработке научных основ получения новых веществ и материалов с необходимыми техниче-скими свойствами.

Химия твердых веществ - это наука комплексная и позволяет ускорить научно-технический прогресс. От нее ждут решения актуальных народнохозяйственных задач по созданию новых материалов.

Используемые на практике материалы могут быть подвержены действию мягкого и жесткого излучения, могут находиться в контакте с агрессивными средами. При этом не исключены и процессы, происходящие как внутри этого материала, так и на границе раздела с реагирующими веществами.

Для предсказания свойств материала и его реакционной способности нужно знать не только природу отдельных структурных элементов, но и их взаимосвязи в веществе в целом, знать необходимо реальное строение вещества с учетом различного рода квазичастиц.

Преподавание курса химии твердых веществ для студентов химического факультета позволило выявить наиболее важные области ХТВ, ознакомление с которыми студентам полезно в их дальнейшей работе по созданию новых материалов.

Предлагаемое пособие является первой частью и послужит для ознакомления студентов лишь с некоторыми вопросами химии твердых веществ. В пособии раздел 5 написан доцентом В.И.Постниковым, а раздел 4 совместно с аспиранткой Л.А.Егоровой.

1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА. ПРИРОДА ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

1.1. Предмет химии твердого вещества

Широкое применение твердофазных материалов в современной технике и развитие физико-химических исследований твердых фаз вызывает необходимость ознакомления современного специалиста с основными вопросами и задачами химии твердых веществ /химии твердофазного состояния вещества, химии твердого тела/.

Химия твердых веществ /ХТВ/ постепенно выделяется в самостоятельный, важнейший раздел химии. В настоящее время она имеет не только свой предмет, свое содержание, но и свои методы познания закономерностей: метод наблюдений, эксперимент, изучение, анализ и обобщение опыта, изучение методического и научного наследия. Совокупность указанных методов обеспечивает получение надежных и доказательных выводов. Ей присущи основные принципы обучения: принцип научности, системности и последовательности, принцип связи теории с практикой, принцип межпредметных взаимосвязей с различными разделами науки, принцип наглядности, принцип прочности знаний, принцип доступности, принцип индивидуального подхода к студенту, принцип перспективности.

Химия твердого тела - это раздел науки, изучающий твердофазное состояние вещества и процессы его превращения, сопровождающиеся изменениями состава и структуры. Она рассматривает природу химической связи в твердых веществах с учетом химического своеобразия элементов и всей сложности взаимосвязей элемента с окружающим его остовом.

Химия твердых веществ рассматривает влияние строения, свойств на реакционную способность реальных твердых веществ. Она изучает химию междофазных и поверхностных явлений; процессы переноса в твердой фазе и фазовые превращения, сопровождающиеся химическими реакциями в твердой фазе; процессы синтеза из них порошков, монокристаллов, пленок; методы исследования состава, структуры и свойств твердых веществ.

Иными словами, данный раздел химии изучает твердые вещества и их реакции, методы их исследования и получения, а также вопросы практического использования.

Даже упомянутого достаточно, чтобы убедиться в многообразии вопросов, охватываемых химией твердых веществ. Объединяет их воедино особенность твердофазного состояния вещества, а именно: его микро- и макроструктура, электронная и остовная подсистемы, особые механизмы диффузии, определяющая роль поверхности и дефектов.

Большинство рассматриваемых ХТВ вопросов диктуется практически важными задачами, такими как металлургические процессы, процессы коррозии металлов; создание материалов электроники, ракетной техники и самолетостроения; производство удобрений и строительных материалов. Поэтому немаловажно знать, что для современной техники ХТВ позволяет осмысленно перейти от вещества к материалу и получать новые материалы с заданными свойствами, совершенствовать существующие технологические процессы, создавать принципиально новые технологические схемы и приемы получения вещества, материалов и изготовления из них изделий.

1.2. Некоторые сведения о развитии химии твердых веществ

Первой экспериментальной лабораторией химии твердых веществ служила природа. Природа создала твердые вещества и задала человеку задачи, на разрешение которых ушли тысячелетия. История химии твердых веществ не совсем обычна. Если заглянуть в глубь веков, то первые шаги химии твердого вещества связаны с примитивной металлургией наших предков, с созданием лекарств в ступках древних аптекарей, но это были еще неосознанные шаги в науку.

Ученые средних веков считали, что реакции в твердом веществе вообще не происходят. Как утверждали алхимики "тела реагируют только в жидком состоянии".

Основы ХТВ как науки были заложены в начале XVIII века. В 1801-1808 гг. между Клодом Луи Бертолле и Жозефом Луи Прустом происходила дискуссия, имевшая решающее значение для дальнейшего развития химии. Бертолле доказывал, что состав хими-

ческих соединений имеет тенденцию к непрерывному изменению и зависит от способа приготовления. Пруст настаивал на постоянстве состава веществ независимо от способа их получения. Представления Бертолле были отвергнуты, и с тех пор настоящими химическими соединениями стали считать только соединения постоянного состава. Пожертвовав одним из двух возможных направлений развития, химия сосредоточила внимание на изучении сравнительно простых и не слишком многочисленных соединений постоянного состава.

Со временем истина была восстановлена, и теперь с полным основанием можно говорить о правомерности предположений Бертолле.

Однако не следует думать, что изучение соединений переменного состава не продвинулось со времени Бертолле. Оно шло чаще всего попутно с решением технических проблем, например, производства стекла, керамики, металлургии, техники крашения, фотографии и др. При этом исследование соединений переменного состава проводили любыми методами, кроме чисто химических, полагая, что данные соединения не подчиняются правилам стехиометрии.

В 1866 г. Д.И. Менделеев обратил внимание на "неопределенные соединения", отметив, что они являются настоящими химическими соединениями, лишь находятся в состоянии диссоциации.

Н.С. Курнаков развил эту идею и показал, что индивидуальные химические соединения могут иметь как постоянный состав - дальтониды, так и переменный - бертолиды. Кроме того, Н.С. Курнаков /1860-1941/ установил основные положения физико-химического анализа, закономерности изменения свойств химической системы в зависимости от ее состава. Работы Н.С. Курнакова существенно ускорили развитие химии твердых веществ.

К основоположникам ХТВ следует отнести Ф.М. Флавинского. Он первый, кто рассмотрел взаимодействие твердых веществ как одну из центральных теоретических проблем химии, связывая ее с теорией растворов. Он же разработал новую систему качественного анализа.

Исследование свойств твердых веществ, связанное с развитием металлургии, способствовало накоплению материала, свидетельст-

вующего о существовании химических превращений в твердых телах. Д.К.Чернов, изучая термическую обработку стали, в конце XIX в. обнаружил фазовые переходы в металлах. Выявленные закономерности позволили ему создать кристаллизационную теорию. И.Г.Богусский, исследуя процесс взаимодействия мрамора с кислотами, установил, что выделение диоксида углерода идет по мономолекулярному закону. При изучении кинетики термического разложения твердых галогенкислородных солей А.П.Потылицин показал принадлежность наблюдаемых закономерностей к химической кинетике.

Начало XX века знаменуется дальнейшим развитием исследований по реакционной способности твердых веществ. Работы в этом направлении проводили А.Н.Реформатский, А.В.Сапожников, А.Н.Пирогов. Исследования позволили установить влияние на протекание твердофазных реакций природы исходных веществ, содержания в них примесей и дефектов.

По реальным кристаллам фундаментальные исследования были выполнены Я.И.Френкелем и В.Шоттки. Я.И.Френкель первым высказал гипотезу о возникновении разупорядочения в кристаллах стехиометрического состава и развил модель реального кристалла, прочно вошедшую в современную химию твердых веществ.

Развитие экспериментальных исследований в 30-е годы нашего столетия приводит к накоплению опытных данных о влиянии химического состава и кристаллической структуры исходных смесей, примесей, состава и давления газовой среды на свойства продуктов реакции.

Исследования реакций твердых веществ были продолжены П.П.Будниковым, Б.В.Ерофеевым. Б.В.Ерофеев в 1938 году установил, что скорость реакций может зависеть от формы и скорости образования и роста ядер новой фазы, а также от размеров и формы частиц исходных веществ. Б.В.Ерофеев ввел новый термин - "топокинетику". Топокинетика выявляет наиболее важные факторы, влияющие на реакционную способность твердых веществ, а также позволяет произвести их количественную оценку.

Следует отметить успешные работы по изучению реакций твердых веществ и ряда зарубежных ученых. Оствальду впервые удалось показать пространственный характер протекания твердофазных реакций на примере выветривания кристаллогидратов /реакции

типа $T_A = T_B + T_C$ /. Теоретическую базу под реакции В.Ф.Освальда подвел И.Лэнгмюр. Он показал, что в условиях равновесия эти реакции протекают на границе раздела между исходным веществом и твердым продуктом реакции, которую он назвал межфазовой поверхностью.

Изучая процесс получения оксида алюминия из гидроксида, Коллипиттер отметил пространственную локализацию реакции и ввел для такого типа реакций новый термин - топохимические реакции.

Развитие теории твердого тела и теории гетерогенных физико-химических процессов, а также применение новых методов экспериментального исследования /термохимия, магнетохимия, ЭПР, спектроскопия оптическая, электрическая/ открыли большие перспективы в области изучения твердофазных процессов в 40-60-х гг. Исследование соединений неопределенного состава было продолжено В.Ф.Ормонтом, С.А.Щукаревым, В.Б.Алесковским, А.П.Бунтиным.

В последние 30 лет одной из основных проблем ХТВ остается проблема реальных кристаллов, тонкопленочного состояния вещества, реакций взаимодействия и разложения твердых веществ под действием различных внешних факторов. Как отмечает В.Б.Алесковский: "Грядущие области техники станут реальностью только тогда, когда мы научимся конструировать и получать материалы с любыми заданными свойствами, и притом с такой воспроизводимостью состава и строения, с какой происходит биосинтез в организмах. Но это вещества явно "нестехиометрические". И пока мы не постигнем закономерностей, определяющих состав и строение нестехиометрических соединений, синтез их будет затруднителен, хотя уже сейчас мы близки к цели /успехи молекулярной биологии, матричный синтез/.

Наша задача облегчается тем, что новые закономерности относятся к старым, действующим в уже изученной более ограниченной области явлений данного типа чаще всего как общее к частному, т.е. интересующие нас закономерности, которым подчиняются все химические соединения и в том числе твердые соединения, должны быть однотипны с закономерностями классической химии и, возможно, включать их в себя как частный случай".

В последние годы стало ясно, что разработка материалов с необходимыми свойствами требует объединения фундаментальных

знаний об электронном строении твердого вещества. Уже широко применяется зонная теория твердого вещества, основанная на одноэлектронном приближении, актуальна и атомная модель конденсированного вещества. Однако эти модели испытывают трудности при описании реальных твердых тел. Это порождает создание новых теорий и моделей, в рамках которых удовлетворительно описывается некоторая совокупность экспериментальных данных. В настоящее время разработаны полярная модель С. В. Вансовского, экситонная Я. И. Френкеля, модель минимальной полярности Дж. Ван-Флека. Все большее признание получает и конфигурационная модель Г. В. Самсонова. Согласно этой модели электронную подсистему интерпретируют не в приближении одноэлектронных блоховских волн, а в виде электронных состояний квазиатомного типа. Наибольшей стабильностью обладают квазиэлектронные состояния с незаполненной, полузаполненной и полностью заполненной конфигурацией. Плодотворным оказалось применение конфигурационной модели при трактовании физико-химических явлений в твердых веществах.

В СССР фундаментальные исследования по химии твердых веществ ведут академики А. В. Новоселова, Н. Н. Семенов, В. И. Спицын, И. В. Тананаев, член-корреспонденты В. Б. Алексеевский, В. В. Болдырев, Г. П. Швейкин, Е. М. Соколовская, профессора Н. Д. Захаров, Ф. А. Кузнецов, П. В. Ковтуненко и другие.

Научными центрами нашей страны по химии твердых веществ стали Москва, Ленинград, Киев, Свердловск, Минск, Новосибирск, Кемерово, Томск, Улан-Удэ, Черновцы и другие.

1.3. Основные состояния твердого вещества

Реальные вещества обычно находятся в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Кроме них в природе существуют плазменное, эиплазменное, нейтронное и состояние поля излучения.

Твердофазное состояние в силу сложности физико-химических взаимосвязей между структурными элементами является менее изученным.

Твердое вещество - это вся совокупность твердых фаз, образующих единую, находящуюся в твердом состоянии, химическую

систему.

Согласно физическим представлениям в твердом состоянии вещество с трудом изменяет объем и форму, т.е. ничтожно мало сжимается и деформируется. При этом химическая целостность и индивидуальность атомов сохраняется. Характеристика твердого состояния вещества по сжимаемости и деформируемости не является полной, необходимо еще учитывать структурные и термодинамические критерии.

Нельзя отождествлять понятия твердое тело и фаза. Все гомогенные части гетерогенной системы /тела/, одинаковые по химическому составу, строению и агрегатному состоянию, ограниченные поверхностью раздела, составляют одну фазу.

Фаза является формой существования химического вещества в твердом агрегатном состоянии.

По внутреннему строению твердые вещества можно разделить на две большие группы: кристаллические и некристаллические. К некристаллическим относят аморфные, стеклообразные и полимерные вещества. Ультрадисперсное, тонкопленочное и поликристаллическое можно выделить как промежуточные состояния.

Деление твердых веществ на кристаллические и некристаллические основано на существовании двух типов упорядочения структурных элементов - ближнего и дальнего порядка. Ближний порядок - это единая по всему твердому телу конфигурация ближайшего окружения всех атомов данного типа. Дальний порядок - это трехмерное периодическое расположение структурных элементов в масштабах этого твердого вещества. Вид вещества зависит от условий получения. Так, например, традиционно кристаллические вещества - металлы, при быстром охлаждении могут получиться с аморфной структурой, с другой стороны, традиционно аморфные вещества /каучук, стекло, клей/ удается получить в кристаллическом состоянии. Истинно твердой считают кристаллическую форму /вид/ вещества, обладающую дальним порядком /упорядоченностью элементарных ячеек на протяжении всего кристалла/. В свою очередь, некристаллические вещества состоят из очень мелких кристаллов, таким образом, их структурообразующим началом является кристалл, и мы вправе некристаллический вид вещества относить к твердому состоянию, но обладающему только ближним

порядком /т.е. упорядочение структуры распространяется на одну или несколько элементарных ячеек/. По типу химической связи могут быть рассмотрены следующие твердые вещества:

1/ вещества с металлической связью, как правило, это металлы, сплавы и некоторые соединения, например, бориды, сульфиды и т.д.;

2/ вещества с ковалентной связью - чаще всего это полупроводники и некоторые типы диэлектриков;

3/ вещества с ионной связью - ионные кристаллы, являющиеся при нормальных условиях диэлектриками;

4/ молекулярные кристаллы, характеризующиеся межмолекулярной связью;

5/ вещества с промежуточным типом связи.

Кроме того, "строение кристаллов, - как отмечает В.М.Гольдшмит, - определяется количественным соотношением структурных единиц /атомов, ионов, молекул/, относительными их размерами и поляризационными свойствами".

По зонной теории твердые тела разделяют на проводники и изоляторы /диэлектрики/, причем количественное деление этих веществ можно выразить в величинах энергии ширины запрещенной зоны / ΔE /. Проводники обладают значением ΔE от 0 до 0,3 эВ; изоляторы выше 0,3 эВ. Изоляторы, имеющие значение ширины запрещенной зоны от 0,3 до 3 эВ, получили название полупроводников. Однако природа возникновения электропроводности у диэлектриков и полупроводников одичагова, у проводников - другая, что обусловлено типом химической связи. В случае проводников, которым присуща металлическая связь, имеются свободные электроны, составляющие легко подвижный электронный газ в твердом теле. В полупроводниках и диэлектриках электроны связаны и требуется определенная затрата энергии на разрыв связи, прежде чем электроны будут переведены на возбужденные состояния и смогут участвовать в создании электрического тока.

Важным состоянием твердой фазы является кристаллическое. Кристаллы характеризуются ближним и дальним порядком расположения частиц и определенными формами многогранников с плоскими гранями. Кристалл, в пределах которого сохраняются кристаллографические направления, называется монокристаллом. Законы

строения кристаллических веществ были установлены русским кристаллографом Е.С. Федоровым в 1885-1890 гг. Он установил 230 различных видов симметрии правильных систем фигур путем разделения всего пространства на многогранники. Все виды кристаллов им разделены на 32 класса, объединенных в 7 систем, или "сингоний".

О.Браве показал, что кристаллическому состоянию присущи 14 типов решеток: примитивная моноклинная, базоцентрированная моноклинная, триклинная, гексагональная, ромбоэдрическая, примитивная орторомбическая, объемцентрированная орторомбическая, базоцентрированная орторомбическая, гранецентрированная орторомбическая, примитивная кубическая, гранецентрированная кубическая, примитивная тетрагональная, объемцентрированная тетрагональная.

Кристаллы анизотропны, т.е. их векторные свойства, такие как тепло- и электропроводность, показатель преломления, растворимость и скорость роста зависят от направления. Закон анизотропии справедлив для всех без исключения кристаллов. Для каждой кристаллической модификации вещества свойственна определенная температура плавления.

Кристаллические вещества по типу химической связи и структурообразующим элементам разделяют на ионные кристаллы, ковалентные кристаллы, молекулярные кристаллы, кристаллы металлов. Приведенная классификация не является строгой, существуют и промежуточные формы. Например, полупроводниковые кристаллы, которые описываются ионным и ковалентным или ковалентным и металлическим типом связи.

Теперь рассмотрим некристаллическое состояние твердого вещества /НСТВ/. Основными формами этого состояния являются: аморфная, полимерная, стеклообразная, аморфно-стеклообразная. Термин "некристаллическое твердое вещество" стал все шире применяться в последние годы, этим термином констатируется факт отсутствия дальнего порядка.

Согласно Вернту в НСТВ отождествляют с аморфным и разделяют на два типа: жидкоподобные, т.е. имеющие ближний порядок, аналогичный их жидкофазному состоянию, и решеткоподобные, для которых ближний порядок аналогичен кристаллическому состоянию.

Если термин "жидкоподобное" имеет определенное значение, т.е. отражает некристаллическую природу вещества, то "решеткоподобный" дает мало информации о ближнем порядке аморфного вещества.

Для металлических некристаллических веществ не делается различия в терминах "аморфное" и "стеклообразное", здесь используются два равноценных понятия: аморфные металлы и металлические стекла. Однако и эти термины иногда ставятся под сомнение, например, "металлическое стекло" не описывается рядом известных для стекла закономерностей. Так, в стеклообразном состоянии вещество имеет объем больше, чем у кристаллического, а в системе медь-висмут этого не наблюдается, а для системы $Ni-P$ в этом и другом состояниях установлен одинаковый объем. У аморфных сплавов не наблюдается монотонного изменения вязкости от температуры, характерной для стеклообразующих систем.

Для НСТВ проводятся попытки создания теоретических моделей, описывающих структуру вещества. Уже появились следующие модели: макрокристаллитная, аморфных кластеров, неупорядоченной сетки и др.

Возможность образования некристаллических твердых веществ не зависит от типа связи. Сейчас известны некристаллические вещества с металлической связью Fe , Ni , Cr , Au , с ковалентной связью, независимо от доли ионности связи, например AlN , SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , $CsCl$, с водородной связью - это вода, этиловый спирт.

НСТВ является термодинамически нестабильным состоянием. Из основных начал термодинамики вытекает, что самопроизвольно могут идти только процессы в направлении уменьшения свободной энергии G , то очевидно, что система с меньшим $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ наиболее устойчива, а так как при фазовых переходах твердых тел из одного состояния в другое можно пренебречь изменением энтропии /она характеризует микроскопический объем, где есть ближний порядок/, то минимум G будет приблизительно отвечать и минимуму энтальпии. Вещество в некристаллическом состоянии всегда обладает несколько большей энтальпией по сравнению с кристаллическим, вследствие чего самопроизвольно может происходить лишь переход из НСТВ в кристаллическое, но не обратно. Эти процессы сопровождаются небольшим выделением тепла.

Например, при переходе аморфного теллура в кристаллический
 $\Delta H_{298}^{\circ} = -2,7$ ккал/моль, а при переходе аморфного SiO_2 в кварц
 $\Delta H_{298}^{\circ} = -2,9$ ккал/моль.

Аморфная форма некристаллического состояния является аналогичной состоянию переохлажденной жидкости с очень большой вязкостью. Другими словами, аморфные вещества не имеют строго периодического строения в трехмерном пространстве и находятся в неупорядоченном состоянии. Преимущественно неупорядоченными могут быть частицы, обладающие большой протяженностью. Это связано с тем, что большим молекулам очень трудно расположиться в пространстве. Представителями подобного типа аморфных тел являются полимеры, смолы.

По Б.Ф. Ормонту, аморфным называют такое состояние, которое характеризуется обрывками структуры твердого тела и весьма развитой поверхностью. Поэтому дальний порядок, характерный для кристаллических тел, в них отсутствует, а ближний, если и образуется, распространяется только на ближайшую координационную сферу.

В.В. Алесковский дает следующую характеристику аморфного состояния вещества: "Аморфное вещество можно представить себе как в высшей степени сложную совокупность многоатомных молекул или макромолекул. Некоторые из последних, имеющие, например, цепочечное строение, складываются в более крупные образования периодической структуры, т.е. в кристаллиты, другие - в подобные же частицы неперiodического строения - аморфиты. Чаще всего те и другие связаны между собой некоторым количеством мостиковых связей. Поскольку межатомные связи в структуре вещества неперiodического строения даже для одноименных атомов имеют различную длину и различную энергию, притом ковалентность связи в аморфитах выше, чем в кристаллитах, уровни и зоны ковалентных электронов, принадлежащие тем и другим, отделены от возбужденных уровней и зон неодинаковыми по ширине энергетическими зазорами. Другими словами, энергетический спектр аморфных веществ не только много сложнее энергетического спектра кристаллов, но и гораздо богаче различными энергетическими состояниями. С этой точки зрения аморфное вещество - это "блоксоизомер" - вещество, построенное на различных по строению,

но одинаковых по составу блоков - аморфитов и кристаллитов. В энергетическом центре блоксоизомера должно быть столько отдельных "молекулярных" групп, уровней и зон /а не отдельных молекулярных спектров, как в простых, нульмерных молекулярных кристаллах/, сколько содержится в его структуре отдельных атомных групп с полностью замкнутыми внутри их ковалентными связями".

Аморфные вещества изотропны, т.е. их физические свойства /теплопроводность, прочность и т.д./ не зависят от направления. Кроме того, в результате структурной неэквивалентности атомов, аморфные вещества не имеют определенных температур плавления, для них свойственны интервалы температур размягчения. В интервале температур размягчения изменяется большая часть физико-химических свойств вещества: коэффициент расширения, преломления, теплоемкость, электропроводность, диэлектрическая постоянная резко увеличивается с ростом температуры, а вязкость уменьшается.

При затверждении аморфного вещества комплексы молекул не только теряют способность двигаться поступательно /резкое увеличение вязкости/, но и вращаться, с чем связано резкое уменьшение диэлектрической постоянной с падением температуры.

Аморфное состояние может быть получено конденсацией паров в резко неравновесных условиях, плазмохимическими методами, воздействием на вещества различных видов радиации, электрического поля.

Существует ряд веществ, которые легко получаются в аморфном состоянии и трудно или совсем не получаются в кристаллическом состоянии, например: O_2 , P , S , B_2O_3 .

Аморфные диэлектрики отличаются большой однородностью по сравнению с мелкокристаллическими диэлектриками /у которых в зазорах между кристалликами содержатся примеси: воздух, влага и др./ и представляют большую техническую ценность как изоляторы, поэтому в настоящее время на них обращают все большее внимание.

Неравновесные условия синтеза приводят к созданию предельно нестабильного аморфного состояния вещества. Такое состояние характеризуется сильным разрыхлением его микро- и макрострук-

туры. Оно обладает различной плотностью по объему, содержит большое количество пор, трещин и другого рода макро- и микродефектов. Для предельно нестабильного состояния вещества достаточно небольшого внешнего воздействия, чтобы произошел самопроизвольный переход в кристаллическое состояние. Иногда такой переход сопровождается взрывом.

Отметим другую форму некристаллического состояния вещества - стеклообразную.

Стеклообразное состояние иногда отождествляют с аморфным, а иногда рассматривают обособленно. Стеклообразное - это особое мелкокристаллическое состояние вещества. По микрокристаллической теории А.А.Лебедева и И.В.Гребенщикова в стеклах есть центры, вокруг которых намечается ближний порядок расположения частиц, но дальнего порядка нет.

Отличием аморфного состояния от стеклообразного является характер их перехода в кристаллическое состояние. Для аморфного состояния скорость перехода на несколько порядков выше. Особенностью стеклообразного состояния является его устойчивость и способность возвращаться в исходное состояние после расплавления при определенном режиме затвердевания.

Стеклообразному состоянию присущи вязкие свойства истинных твердых кристаллических веществ.

Значительный теоретический вклад в изучение стеклообразного состояния внесли Захариасен и Уоррен. Они считают, что атомы в стекле, как и в кристалле, образуют трехмерную непрерывную решетку, лишь с той разницей, что в стекле она не симметрична и не периодична, а все атомы в стекле структурно не эквивалентны. Непериодичность структуры приводит к увеличению внутренней энергии стекла по сравнению с кристаллом, хотя эта разность и невелика.

Структурное различие между стеклом и кристаллом заключается в расположении полиэдров, причем в стекле они повернуты друг относительно друга произвольно.

Важной особенностью стеклообразного состояния является широкая область стехиометрических пропорций, расширяющая область стеклообразования. Для стеклообразного состояния присуща температура начала подвижности структуры, т.е. температура,



при которой становятся самопроизвольно подвижными наименее связанные атомы.

Стеклообразному состоянию, так же как и аморфному, присуща изотропность свойств.

Материалы /стекло/, получаемые из стеклообразного состояния, многообразны и образуются из различных классов веществ.

Наиболее употребительными являются: элементарные стекла - из серы, селена, фосфора, мышьяка, углерода; оксидные - самый обширный класс стекол; галогенидные - обычно из BeF_2 с добавками фторидов щелочноземельных металлов и алюминия; халькогенидные - из сульфидов, селенидов и телуридов; смешанные стекла - из рассмотренных классов.

Среди промежуточных форм твердого состояния отметим ситаллы, керамику, ультрадисперсные вещества.

Ситаллы - это закристаллизованные стекла, которые получают введением в расплавленное стекло каталитических затравок. Наличие затравок приводит к возникновению центров кристаллизации, на которых растут кристаллы основной фазы. По структуре ситаллы занимают промежуточное положение между стеклом и керамикой. От стекла их отличает кристаллическое строение, а от керамики и других кристаллов - наличие более тонкой и однородной микрокристаллической структуры. Ситаллы обладают высокой механической прочностью, твердостью и хорошей термостойкостью.

Под ионным кристаллическим веществом понимают твердое тело, в котором образование решетки осуществляется элементами с резко отличающимися свойствами.

Силы связи электростатического характера обеспечивают минимальное значение энергии образования решетки.

Участие в связи структурных элементов обусловлено особенностями их электронной конфигурации и связано с положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева.

Для ионных кристаллов характерна ионная связь, учитывающая взаимодействие между ближними и дальними соседями по структуре. Изучение ионных кристаллов требует выяснения закономерностей между структурой, составом и фундаментальными свойствами. Подобные корреляции возможны при учете основных факторов, определяющих как структуру, так и свойства кристаллов.

2.1. Химическая связь в ионных кристаллах

Для ионных кристаллов характерен гетерополярный ковалентный тип связи, такой тип связи называют также ионным. Известно, что ионная связь образуется атомами с существенным различием свойств, например, электроотрицательности. Поэтому наиболее яркими представителями ионных соединений являются галогениды щелочных металлов. Структурообразующими элементами остова в ионных кристаллах являются положительно и отрицательно заряженные ионы. Возникновение ионов связано с перераспределением электронной плотности от элемента с меньшей электроотрицательностью к элементу с большей электроотрицательностью.

Таким образом, между ионами действуют силы электростатического характера, описываемые законами Ш. Кулона, образующиеся ионные связи не имеют направленного характера.

Кроме кулоновского взаимодействия в ионных кристаллах следует учитывать взаимодействие, обусловленное перекрыванием электронных волновых функций. Приближенное описание такого взаимодействия предложено Гордоном и Кимом. Это взаимодействие почти одинаково для всего изоэлектронного ряда соединений.

Для реальных ионных кристаллов, кроме ионного типа связи, следует учитывать долю ковалентной и металлической связи.

В одноатомных ионных кристаллах *МХ* доля ионного характера связи

может быть выражена через энергию электроотрицательности соотношением Хенни:

$$|\chi_M - \chi_X| \geq 1,7.$$

По Полингу, ионными кристаллами считаются такие, у которых ионность связей превышает 50%. Полинг определяет процент ионного характера связи как процент вклада ионных структур в основные состояния связи. Для оценки бинарных соединений используют выражения:

$$\gamma = 1 - e^{1/4 (\chi_A - \chi_B)^2};$$

степень ионности связи, %, $= 16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2$,
где γ - доля ионности связи.

Для тройных соединений можно использовать следующие выражения:

$$\gamma = 1 - e^{-0,184 \chi^2};$$

$$4\chi = \chi_o - \frac{\chi_A + \chi_B}{2},$$

где χ_A и χ_B - электроотрицательность катионов;
 χ_o - электроотрицательность аниона.

С помощью поляризационных исследований можно экспериментально оценить долю ионности связи.

Для оценки характера химической связи можно использовать коэффициент ионности, предложенный Бокием:

$$\gamma = \frac{(\epsilon - 1)(n^2 + 2)}{(\epsilon + 2)(n^2 - 1)} - 1.$$

Достоинством оценки характера химической связи по коэффициенту ионности является то, что расчет его основан на экспериментальном определении ϵ и n . Следовательно, возможна химическая интерпретация физических свойств соединений, имеющих различие в составе и структуре. Используя соотношение Мосса

$$C = 4En^4,$$

где C - постоянная соотношения Мосса,

и построив зависимость $C = f(\gamma)$, можно оценить долю металлической связи. Для чистых металлов $C = 0$. Кремний и германий, имеющие ковалентный тип связи, имеют $C = 180$, а ионные соединения типа $NaCl$ $C = 20$.

Зная величины энергии электростатического взаимодействия и энергии перекрывания волновых функций, можно определить постоянную решетки, полную энергию связи и некоторые физико-химические свойства вещества, например, коэффициент объемного расширения, модуль сдвига кристалла и т.д.

2.2. Размерные факторы - ионные радиусы

Учитывая, что взаимодействие, обусловленное перекрыванием волновых функций, падает с расстоянием, следует всегда оценивать значение ионного радиуса. Знание величины и закономерностей в изменении ионного радиуса полезно при оценке межионных расстояний в кристалле с различной структурой и при оценке устойчивости той или иной структуры.

Точную величину размера иона установить трудно, что связано с уменьшением электронной плотности по мере удаления от центра иона. Обычно определяют относительную величину радиуса, взяв за основу радиус какого-либо иона. Для этого положительно и отрицательно заряженные ионы представляют в виде шаров с некоторым эффективным радиусом. На величину этого радиуса оказывает влияние коллективное взаимодействие ионов структуры.

Понятие эффективного радиуса можно пояснить следующим образом. Раз электронные оболочки ионов имеют отрицательный заряд, то предполагается, что катионы и анионы не касаются друг друга своими оболочками и под действием сил отталкивания несколько раздвинуты. Таким образом, радиусом иона считают радиус шара, которым аппроксимируется ион. Для анионов эффективный радиус превышает значения орбитальных атомных радиусов, для катионов он меньше последних.

Абсолютные значения ионных радиусов можно теоретически рассчитать или экспериментально определить, учитывая энергии притяжения и отталкивания между ядрами и электронами.

Учитывая, что значения ионных радиусов получают косвенным путем, проанализируем некоторые закономерности в изменении радиусов анионов и катионов. На рис. 2.1 приведена зависимость ионных радиусов от атомного номера элемента, а в табл. 2.1 - численные значения радиусов.

1. У элементов с одинаковой электронной структурой радиус аниона больше, чем катиона. Здесь сказывается эффект экранирования. С увеличением атомного номера элемента радиусы катионов и анионов возрастают.

2. По периоду радиусы катионов меньше, чем анионов. Этот факт связан с избытком положительного заряда ядра, оказывающим сжимающее воздействие на внешние электронные орбитали катионов.

3. Для одного и того же элемента увеличение заряда катиона приводит к снижению радиуса.

4. В рядах изоэлектронных катионов непереходящих элементов / Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} / вследствие сжатия внешних орбиталей радиус уменьшается. У анионов одного периода с ростом отрицательного заря-

да увеличение радиуса незначительно.

5. По группе с увеличением атомного номера одинаково заряженных ионов радиус растет. Для переходных элементов увеличение размеров ионов незначительно.

6. Для изозарядных катионов d -элементов $Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}$ / уменьшение радиуса находится в соответствии с увеличением числа d -электронов.

7. У переходных f -элементов уменьшение радиуса связано с явлением лантаноидного сжатия.

Из рассмотренных закономерностей можно проследить главную периодичность, согласно которой каждый период начинается элементом с максимальным значением радиуса, а заканчивается минимальным; внутреннюю периодичность, согласно которой изменение радиуса с ростом заряда значительнее для s -элементов, меньше для p - и d -элементов и незначительно меняется для f -элементов.

Историчная периодичность почти не отражается на подобных изменениях. Для КЧ = 6 у ионов $Y^{3+} - Zr^{4+} - Nb^{5+} - Mo^{6+}$ значения эффективных ионных радиусов находятся на одной кривой, несмотря на различное содержание $5s$ электронов в свободном состоянии.

Впервые ионные эффективные радиусы были определены для ионов щелочных металлов А.Ланде в 1920 г. Он предположил, что в галогенидах анионы находятся в контакте друг с другом, и анионный радиус вычислял как половину минимального расстояния между анионами.

Расчетами ионных радиусов занимались В.Л.Брэгг /1920/, Дж.Лазартебери /1923/, В.М.Гольдшмидт /1923-1926/, Л.Поллинг /1927-1928/. Позднее значение ионных радиусов уточняли Н.В.Белов, Бокпй Г.Б. Е.Дж.В.Уайттакер и Р.Мунтус.

На практике пользуются уточненными радиусами, вычисленными Л. Поллингом и В.М.Гольдшмидтом. Например, чтобы воспользоваться радиусами, вычисленными методом Л.Поллинга /это радиусы одновалентные/ для кристаллического вещества, нужно ввести поправку с учетом заряда иона

$$r_i = r, Z^{-2/(2-\epsilon)}$$

где ϵ - показатель экспоненты Борна и определяется конфигурацией инертного газа, близкого к исследуемому иону. Величина ϵ принимает следующие значения:

инертный газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ	5	7	9	10	12

Особую ценность величин ионных радиусов представляет аддитивность этих величин и возможность использования радиусов для прогнозирования свойств веществ.

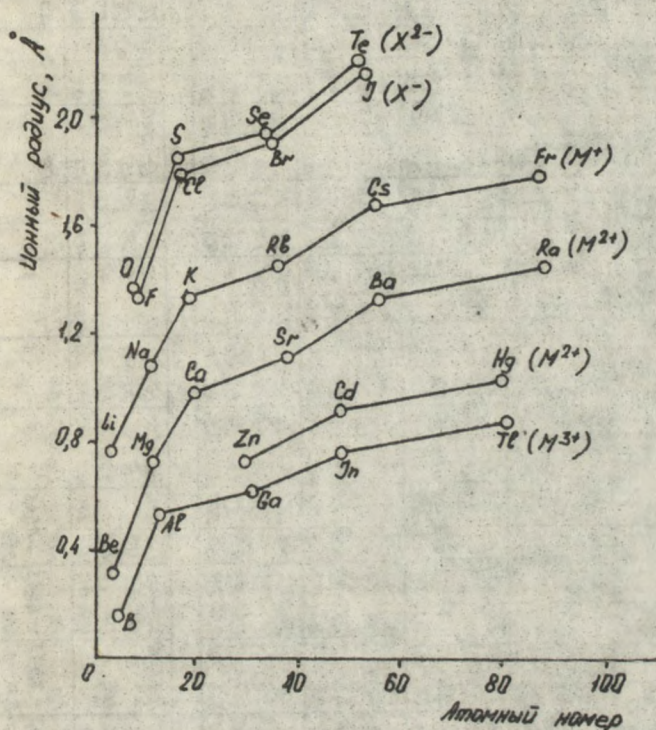


Рис. 2.1. Зависимость изменения ионного радиуса от атомного номера

Таблица 2.1

Периодическая таблица свойств элементов

[illegible]

2.3. Кислотно-щелочные свойства катионов

Большинство ионных веществ растворимы в воде или подвержены гидролизу. Это свойство и ряд других их химических свойств неразрывно связаны с кислотно-основными свойствами катионов.

Сравнение кислотно-основных свойств катионов можно проводить по энергетическим характеристикам ионов γ_K , которые характеризуют степень ионности связи ионных веществ с учетом того, что большинству таких веществ в общем случае присущ ионно-ковалентно-металлический тип связи. Энергетическая характеристика ионов γ_K пропорциональна энергии электроотрицательности и суммарному заряду.

Математическое выражение имеет вид

$$\gamma_K = J_n / r_i,$$

где $J_n = Z_i e^2 / r_i$,

а Z_i - заряд иона. Численные значения γ_K приведены в табл. 2.2. Среди s - и p -элементов основными свойствами обладают ионы с $1,59 \leq \gamma_K \leq 25$, амфотерными с γ_K $25 \leq \gamma_K \leq 130$. Значения $130 \leq \gamma_K \leq 210$ характерны для катионов, образующих слабые ангидриды. Сильные ангидриды образуют катионы с $\gamma_K > 210$.

Кислотно-основные свойства зависят и от величины координационного числа, например: B_{IV} образуют слабые ангидриды, а B_{III} - сильные, Be_{IV} проявляет амфотерные свойства, а Be_{II} образует слабые ангидриды; Al_{VI} является амфотерным катионом, а Al_{IV} находится на границе, разделяющей слабые ангидриды и амфотерные катионы.

Численные значения γ_K для d -элементов несколько иные: $\gamma_K < 30$ соответствует основным катионам; $30 < \gamma_K < 115$ - амфотерным; $\gamma_K > 115$ - кислым.

Для d -элементов кислотно-основные свойства также зависят от КЧ, например, катионы V_{VI} , Mo_{VI} , Nb_{VI} , W_{VI} проявляют амфотерные свойства, а V_{IV} , Mo_{IV} , Nb_{IV} , W_{IV} - кислые.

Можно отметить некоторые закономерности в изменении γ_K :

I. Величина γ_K большей частью линейно зависит от КЧ /рис. 2.2/. При этом с увеличением КЧ величина γ_K падает и для катионов более характерны основные свойства. Отклонение от линейности проявляется у катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Nb^{5+} . Особенно сильным отклонением является: у катионов с КЧ = 2-4, ввиду резких кристаллохимических различий; у Al^{3+} при КЧ = 4-5;

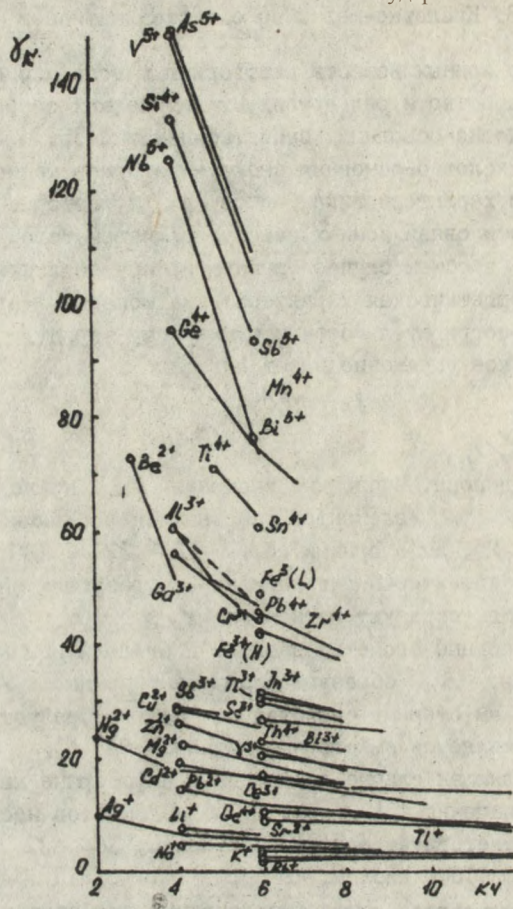


Рис. 2.2. Зависимость энергетических характеристик катионов Y_K от их координационных чисел $KЧ$

Энергетические характеристики δ_K катионов
/по А.А.Годовикову/

Катион	KЧ	δ_K	Катион	KЧ	δ_K	Катион	KЧ	δ_K
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Li^+	4	7,92	K^+	6	2,97	Cr^{3+}	4	44,29
	6	6,57		7	2,82			
				8	2,73	Cr^{6+}	4	238,42
Be^{2+}	3	72,84		9	2,66			
	4	52,02		10	2,60	Mn^{2+}	6	20,85 (L) 17,49 (H)
B^{3+}	3	379,2	Ca^{2+}	6	10,99		8	15,49
	4	169,6		7	10,32			
				8	9,89	Mn^{5+}	5	51,05
C^{4+}	3	429,87		9	9,42		6	51,05
				10	8,73			46,15
N^{5+}	3	815,5		12	8,30	Mn^{4+}	6	85,48
			Sc^{3+}	6	29,82			
Na^+	4	4,80		8	26,05	Mn^{7+}	4	559,53
	5	4,76	Ti^{2+}	6	14,44			
	6	4,67				Fe^{2+}	4	22,79
	7	4,25	Ti^{3+}	6	37,52		6	23,45 (L) 18,81 (H)
	8	4,14				Fe^{3+}	4	53,75
	9	3,67	Ti^{4+}	5	70,89		6	48,63 (L) 41,97 (H)
Mg^{2+}	4	22,77		6	62,67			
	6	16,79	V^{2+}	6	16,3	Co^{2+}	4	26,23
	8	15,49					6	23,36 (L) 20,54 (H)
Al^{3+}	4	60,51	V^{3+}	6	41,25			
	5	50,79				Co^{3+}	6	28,11 (L) 19,55 (H)
	6	46,62						

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Si^{4+}	4	132,74	V^{4+}	6	71,64	Ni^{2+}	6	23,57
	6	94,02	V^{5+}	4	148,18			
				5	120,74			
P^{5+}	4	260,04		6	105,16	M^{3+}	6	56,5 (L) 53,18 (H)
S^{6+}	4	440,0	Cr^{2+}	6	20,36 (L) 18,32 (H)	Cu^{+}	2	14,30
Cu^{2+}	4(k)	28,99	Mo^{3+}	6	39,47	Ba^{2+}	6	6,94
	5	27,79					7	6,80
	6	25,05	Mo^{4+}	6	63,56		8	6,67
							9	6,45
Zn^{2+}	4	26,41					10	6,25
	6	21,64	Mo^{6+}	4	134,0		12	5,95
	8	18,33		6	96,53	La^{3+}	6	16,96
Co^{3+}	4	55,82					7	16,24
	6	43,66	Ag^{+}	2	10,1		8	15,21
				4	6,89		9	14,98
Ge^{4+}	4	95,21		6	6,16		10	14,10
	6	73,71		8	5,49		12	13,69
As^{5+}	4	149,76	Cd^{2+}	4	19,21	Ce^{3+}	6	17,89
	6	109,45		6	16,41		8	15,98
				8	14,70		9	15,85
Se^{6+}	4	221,89		10	12,16		12	14,23
			I^{3+}	6	31,82	Ce^{4+}	6	41,70
Rb^{+}	6	2,66		8	28,0		8	34,95
	7	2,55				Hf^{4+}	6	/39,24/
	8	2,49	Sr^{2+}	8	11,23		8	/34,07/
	10	2,40						
	12	2,31						

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sr^{2+}	6	9,11	Sn^{4+}	6	60,26	Ta^{5+}	6	/62,50/
	7	8,55					8	/58,54/
	8	8,29						
	10	7,68		4	29,18			
	12	7,45		5	28,18		6	/47,95/
Y^{3+}	6	20,92	Se^{5+}	6	92,5	W^{6+}	4	/122,0/
	8	18,64					6	/89,71/
	9	17,57						
Zr^{4+}	6	42,46	Te^{6+}	3	63,53	Au^{+}	10	6,33
	7	39,50					12	6,15
	8	36,92						
Nb^{5+}			Os^{+}	6	2,19	Hg^{2+}	2	24,35
	4	125,0		8	2,14		4	18,05
	6	69,44		9	2,09		6	17,05
				10	2,06		8	15,37
	7	67,57		12	1,99			
Tl^{+}	6	3,86	Pb^{4+}	6	43,35	Rb^{4+}	8	/32,76/
	8	3,63		8	38,24			
	12	3,32						
Tl^{3+}	6	30,72	Bi^{5+}	6	23,27	Ra^{2+}	8	6,50
	8	27,59		8	21,51		12	5,90
Rb^{2+}	4	14,74	Bi^{5+}			Th^{4+}	6	26,57
	6	11,93					8	15,63
	8	10,97		6	75,7		9	24,53
	12	9,57						

у Nb^{5+} при КЧ 4 - 6; для Pb^{2+} Томского государственного университета
зависимость еще более сложная.

2. Для полновалентных ионов по периоду наблюдается увеличение χ_K с возрастанием атомного номера, причем для d -элементов эта закономерность проявляется дважды: при d^{1-5} и d^{6-10} .

3. По группе сверху вниз усиливается тенденция основных свойств катионов. В рядах изозарядных катионов кислотные свойства падают в следующих рядах: $Sr^{6+} \rightarrow Cr^{6+} \rightarrow Se^{6+} \rightarrow Mo^{6+} \rightarrow W^{6+}$; $Pb^{5+} \rightarrow V^{5+} \rightarrow As^{5+} \rightarrow Sb^{5+}$.

Рассмотренные энергетические характеристики определяют кислотно-основные свойства ионов и подчиняются всем вышедшим периодическим закономерностям, следующим из электронного строения катионов, и неразрывно связаны с их фундаментальными свойствами.

2.4. Поляризация

Вещество, помещенное в электрическое поле, претерпевает деформационные изменения структуры и электрических зарядов, называемые электрической поляризацией. Величина поляризации зависит от природы химических и физических взаимосвязей и в большей степени от природы химической связи.

Мерой поляризации служит дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, оптическая рефракция, величина деформируемости вещества и некоторые другие величины.

Важность рассмотрения процессов поляризации заключается в том, что они сказываются на химическом поведении рассматриваемых частиц. Как отмечает Б.В. Некрасов, "учет влияния на ионы электрического поля является важнейшим шагом по пути более углубленного понимания фактического материала теоретической химии".

Поляризация присуща атомам, молекулам, ионам и их ассоциатам, создающим то или иное вещество. Процессы поляризации весьма сложны. Следует отметить, что даже атомы одного и того же элемента в разных соединениях поляризуются по-разному, и это может определяться прочностью связей и способом взаимодействия отдельных структурных элементов.

Явление поляризации связано с деформацией электронной и остовной составляющих структур вещества: молекулы, атома, иона.

Если рассмотреть поляризацию молекулы или атома, то это смещение электронной оболочки относительно ядра. В результате происходит смещение плотности отрицательного и положительного заряда и возникает

электрический диполь. Величина электрического диполя определяется зарядом частиц, его образующих $/Z/$, и расстоянием, на которое смещены заряды $/\epsilon/$.

Если атом или молекула не имеют постоянного дипольного момента, то он может возникать в электрическом поле, действующем извне, или от частиц соседей, имеющих свой диполь. Точечный заряд вызывает смещение зарядов, так как известно, что напряженность поля точечного заряда может быть порядка миллионов вольт /теоретически/. Этим и обуславливается деформация электронных оболочек структурных элементов вещества.

С процессами поляризации чаще приходится встречаться при рассмотрении полярной ковалентной связи, которая характерна для веществ, получающихся из неодинаковых атомов. Если полярную молекулу поместить в электрическое поле, то происходит деформация связующей электронной оболочки одного атома под воздействием ядра второго атома и ориентация диполя под воздействием электрического поля. Чем выше полярность, тем больше вклад ориентационной составляющей.

Вещества, в отличие от изолированных молекул, имеют более сложные физические и химические взаимоотношения между составляющими его элементами. Поэтому более сложными являются и процессы поляризации. Поляризация характерна для веществ со связанными зарядами.

Для некоторого объема вещества поляризация пропорциональна напряженности электрического поля $/E_z/$ и происходит за счет смещения электрических зарядов и характеризуется величиной электрического момента, который имеет значения, отличные от нуля:

$$\mu_z = \alpha \cdot E_z,$$

где α - деформация частицы, связанная со смещением заряда, или коэффициент поляризации.

Коэффициент поляризации служит мерой поляризации как структурных единиц вещества, так и его самого. Различают поляризующее действие частиц и их поляризуемость или деформируемость. Поляризуемость, как и поляризующее действие частиц, зависит от природы вещества и структурных элементов, его составляющих. Зависят эти свойства вещества от заряда, радиуса и конфигурации электронной оболочки структурных элементов.

Рассмотрим закономерности поляризующего действия и поляризуемости структурных элементов, составляющих неорганическое вещество.

Отметим поляризующую способность и деформируемость катионов и анионов в зависимости от величины заряда. Поляризующее действие производят катионы, реже анионы. Анионы сильнее деформируются, чем

катионы. При одинаковой структуре электронных оболочек поляризуемость уменьшается с уменьшением отрицательного и увеличением положительного заряда иона. А деформирующее действие иона увеличивается с возрастанием его заряда.

Размерный фактор поляризации определяется радиусом структурного элемента. Поляризация изозарядных ионов тем больше, чем больше их радиус.

Поляризующее действие иона тем больше, чем меньше его радиус. Влияет на поляризацию и структура электронных оболочек.

Зависимости поляризации ионов от изменения ионных радиусов, имеющих электронную конфигурацию инертных газов приведены ниже.

Возрастание степени поляризации				
Возрастание поляризующей способности →				
O^{2-}	F^{-}	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
S^{2-}	Cl^{-}	K^{+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}
Se^{2-}	Br^{-}	Rb^{+}	Sr^{2+}	Y^{3+}
Te^{2-}	I^{-}	Cs^{+}	Ba^{2+}	La^{3+}

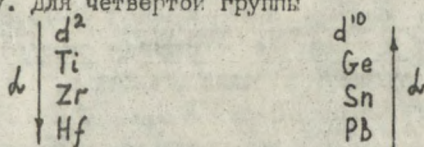
Можно отметить, что увеличение числа электронных слоев для элементов электронных аналогов /элементы одной подгруппы/ приводит к возрастанию поляризации. Поляризующее действие ионов растет в следующем ряду: ионы с 8-электронной оболочкой, ионы с незаконченным внешним слоем, который является переходным от 8- к 18-электронной оболочке /сюда относятся также ионы типа Li^{+} , Be^{2+} и ионы с конфигурацией 18+2 и 8+2/; ионы с 18-электронным внешним слоем. Самая меньшая деформируемость у элементов с 2- и 8-электронной оболочкой.

Проиллюстрировать сказанное можно на примере $Ca^{2+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$. Стрелками показано возрастание деформирующего действия иона. Ионы с 18-электронной оболочкой обладают большим размером и у них электроны находятся в подвижном состоянии. Этим определяется их большая склонность к образованию полярных ковалентных соединений и возрастающая в этом ряду амфотерность.

Чем меньше радиус и, главное, квантовое число и больше заряд, тем сильнее поляризующее действие иона. Если обратиться к периодической таблице, то можно сказать, что сильно поляризовать будут катионы первых малых периодов при передвижении слева направо. Например, в третьем периоде: Na^{+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} . В одном квантовом слое, т.е. при одинаковом n , p -электронные облака поляризуются сильнее,

чем S .

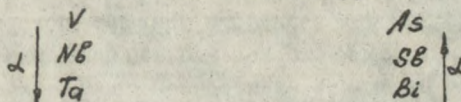
Отметим поляризующее действие ионов некоторых элементов, находящихся в главных и побочных подгруппах периодической системы Д.И. Менделеева, имеющих d -оболочку. Для четвертой группы



Электронная структура иона M^{4+} δ 18

Видим, что поляризующее действие зависит от строения электронной оболочки и у δ - и 18 -электронной структуры противоположно направлено.

Для титана стабильной является структура иона Ti^{3+} , а для Zr и Hf - Zr^{4+} и Hf^{4+} . Для элементов с малым радиусом характерна меньшая степень окисления, для элементов с большим радиусом - большая. Подобная закономерность наблюдается в пятой группе



Электронная структура иона δ 18

Ванадий удерживает электроны и образует ионы V^{2+} , а вот Nb и Ta проявляют низшую степень окисления / Ta^{2+} , Nb^{2+} / труднее, т.к. у Ta и Nb малое поляризующее действие. Аналогичные явления характерны и для других групп, так, в шестой группе хром образует Cr^{2+} , а образование W^{3+} и тем более W^{2+} труднее, их соединения неустойчивы. Поляризующее действие элементов позволяет также и в главной подгруппе судить об устойчивости того или иного иона. Так, в подгруппе мышьяка он сам легко образует ковалентные связи, а Bi - уже ионные. Мышьяк со степенью окисления As^{3+} труднее получить в свободном состоянии, Bi^{3+} легче образуется, является сильным окислителем, так как проявляет сильное поляризующее действие.

Влияние поляризации сказывается и на других свойствах веществ. За счет процессов поляризации может изменяться цвет вещества, т.к. происходит деформация структурных элементов вещества. Например, для галогенидов свинца Pb^{2+} хлорид имеет белый цвет, иодид - желтый, а для соединений свинца с серой PbS - черный. Прочность связи соединений также определяется процессами поляризации, это может сказываться на термической устойчивости вещества, его температуре плавления и температуре кипения. Растворимость вещества также зависит от поля-

ризационных явлений. Например, для галогенидов серебра с увеличением поляризации растворимость убывает: AgF - легко растворим, а $AgCl$, $AgBr$, AgI - нерастворимы.

Поляризационные явления могут способствовать изменению структуры вещества. Например, в галогениде серебра структура вещества зависит от поляризующего действия галогена, так $AgCl$ и $AgBr$ кристаллизуются в структуре $NaCl$, а AgI в структуре цинковой обманки ZnS . Кристаллическую решетку $PbCl_2$ образуют легко поляризуемые ионы. Процессы поляризации уменьшаются при переходе от простых элементов к более сложным молекулам и веществам. Мы отмечали, что поляризующим действием аниона на катион можно пренебречь, тем более если имеется легко деформируемый катион, то есть идет поляризация катиона, и возникший в катионе диполь будет усиливать, в свою очередь, поляризацию аниона. Возникает своего рода дополнительная поляризация и общая поляризация аниона и катиона оказывается большей за счет взаимного усиления поляризации.

Отметим имеющее место явление контрполяризации, которое возникает за счет перекачки электронной плотности от одного иона к другому. Различают макроскопическую и микроскопическую характеристики поляризации. Микроскопической является поляризация частицы, определяемая электрическим моментом, возникающим в электрическом поле. Макроскопической характеристикой поляризации является поляризуемость, т.е. смещение атома, молекулы или иона. Макроскопическими характеристиками служит также интенсивность поляризации или поляризованность. Поляризованность представляет собой векторную величину и определяется суммой электрических моментов отдельных частиц в единице объема поляризованного вещества.

Макроскопическая поляризация, характерная для некоторого объема вещества, определяется диэлектрической проницаемостью, которая определяет установление в веществе электрического поля и связанное с этим накопление энергии.

Диэлектрическая проницаемость ϵ - это скалярная величина, определяет, во сколько раз уменьшается энергия притяжения зарядов в диэлектрическом веществе по сравнению с вакуумом. Другими словами, ϵ показывает, во сколько раз меняется емкость конденсатора, образованного двумя металлическими электродами, между которыми помещено вещество, к емкости такого же конденсатора, если между электродами находится вакуум. Величина ϵ для вакуума равна единице. Изменение энергии связи зарядов связано со степенью

поляризуемости вещества. Как уже отмечалось, при объединении структурных элементов в вещество процессы поляризации усложняются.

Следует различать десять основных видов поляризации, которые определяются агрегатным состоянием, электронной и кристаллографической структурой вещества:

I. Электронная поляризация /деформационная поляризация/ возникает за счет упругого смещения и деформации электронных оболочек атомов, ионов и молекул. Время установления электронной поляризации около 10^{-15} с. Электронная поляризация характерна для всех диэлектрических веществ независимо от их состава, строения и агрегатного состояния и не связана с потерей энергии. Отметим, что другие виды поляризации зависят от состава и структуры вещества.

Электронную поляризацию P_3 можно выразить через электронную поляризуемость α_3 и диэлектрическую проницаемость ϵ уравнением Клаузиуса-Моссотти

$$P_3 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n_0 \alpha_3. \quad /2.1/$$

Величину $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ называют удельной поляризацией диэлектрика. Для веществ, к которым можно применить уравнение Максвелла /т.е. для веществ с чисто электронной поляризацией/ $\epsilon = n^2$ уравнение /2.1/ можно переписать в виде

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi n_0 \alpha_3}{3}. \quad /2.2/$$

Уравнение /2.2/ называется уравнением Лорентца.

Для удобства расчетов уравнений /2.1/ и /2.2/ умножим левую и правую части на отношение молекулярной массы вещества M к его плотности D . Тогда уравнение /2.1/ для электронной поляризации примет вид

$$P_3 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{D} = \frac{4}{3} \pi n_0 \alpha_3 \frac{M}{D} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_3. \quad /2.3/$$

Уравнение /2.2/ преобразуем и получим

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_3. \quad /2.4/$$

Смещение и деформация электронных оболочек атомов, ионов и молекул не зависит от температуры, но тем не менее P_3 имеет тенденцию к уменьшению с повышением температуры за счет теплового расширения диэлектрика и уменьшения числа частиц в единице объема. Изменение диэлектрической проницаемости веществ с электронной поляризацией под влиянием температуры происходит в результате изменения

его плотности. Электронная поляризация не зависит от частоты электрического поля.

2. Ионная поляризация. Возникает за счет смещения упругосвязанных ионов и характерна для веществ с ионным типом связи. По принципу смещения частиц ионную поляризацию можно отнести к деформационному типу.

При увеличении температуры ионная поляризация усиливается за счет ослабления упругих сил между ионами, из-за увеличения межионного расстояния при тепловом расширении. Вещества с ионной поляризацией, как правило, имеют положительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\epsilon$.

Для газов

$$TK\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT}, \quad 1/\text{град.}$$

Если имеется неполярный газ, то

$$TK\epsilon = -\frac{\epsilon-1}{T}.$$

Зависимость $TK\epsilon$ от температуры для жидкостей связана с изменением плотности /т.е. уменьшением числа молекул в единице объема/.

Для неполярных жидкостей

$$TK\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = -\frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{3\epsilon} \cdot TKV,$$

где TKV — температурный коэффициент объемного расширения жидкости.

Для твердых неполярных веществ также можно определить значение $TK\epsilon$:

$$TK\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = -\frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{3\epsilon} \cdot \beta_1.$$

Для сложного диэлектрика $TK\epsilon$, например, состоящего из 2-х фаз,

$$TK\epsilon = \theta_1 TK\epsilon_1 + \theta_2 TK\epsilon_2.$$

Для ионной частицы поляризуемость определяется из уравнения

$$\alpha_u = \frac{2\pi^2}{V_y}.$$

Время установления ионной поляризации $\tau_u = 10^{-13}$ с. Ионная поляризация не зависит от частоты электрического поля до ультравысоких частот.

3. Дипольно-релаксационная поляризация /дипольная/ α_d , иногда ее называют ориентационной, вызывается поворотом и ориентацией диполей в направлении действующего на них поля. В отличие от элект-

ронной и ионной дипольная поляризация связана с тепловым движением частиц. Частным случаем является дипольно-радикальная поляризация, связанная с ориентацией радикалов в направлении поля. Величина определяется уравнением

$$\alpha_g = \frac{\mu^2}{3kT}.$$

Эта поляризация свойственна газам, жидкостям и некоторым полярным органическим и неорганическим веществам с молекулярной решеткой и слабыми вандерваальсовскими связями.

Время дипольной поляризации 10^{-12} с.

Величина ϵ для веществ с дипольной поляризацией не равна n^2 , поэтому уравнение Клаузиуса-Моссотти не применимо.

Дипольная поляризация зависит от частоты. При низких частотах диполи успевают ориентироваться при смене полярности электродов, при высоких частотах частицы не успевают ориентироваться по направлению поля, суммарный эффект их ориентации слабеет, что сказывается на снижении ϵ .

4. Электронно-релаксационная поляризация /э.р.п./ происходит за счет возбуждения теплом избыточных /дефектных/ электронов или дырок. Такой вид поляризации характерен для веществ с высоким показателем преломления / TiO_2 рутил с примесями из $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Nb^{5+}$ /.

Диэлектрическая проницаемость у веществ с э.р.п. имеет высокие значения и проходит через максимум температурной зависимости. Наблюдается также снижение ϵ с ростом частоты.

5. Ионно-релаксационная поляризация возникает за счет избыточного переброса ионов вещества /среди хаотических тепловых перебрсов/ в направлении электрического поля. Если поле убрать, то смещение ионов ослабевает по экспоненциальному закону. Ионная поляризация наблюдается в ионных кристаллических веществах с неплотной упаковкой и в неорганических стеклах. При высоких частотах этот тип поляризации не имеет места.

Увеличение температуры приводит к росту ионно-релаксационной поляризации.

6. Упруго-дипольная поляризация возникает в некоторых кристаллах с дипольными молекулами, которые только ограниченно поворачиваются на небольшой угол.

7. Междуслойная поляризация вызвана проводящими и полупроводящими включениями и наличием слоев с различной проводимостью. Такой тип поляризации характерен для неоднородных по составу твер-

дых тел, проявляется при низких частотах и вызывает значительное рассеивание электрической энергии.

8. Поляризация ядерного смещения происходит в результате смещения ядер под действием электрического поля. Такая поляризация устанавливается за 10^{-13} с.

9. Самопроизвольная /спонтанная/ поляризация - нелинейно зависит от величины напряженности электрического поля и при некотором значении наступает насыщение. Поэтому ϵ зависит от напряженности электрического поля. В температурной зависимости ϵ обнаруживает от одного до нескольких максимумов. В переменных электрических полях наличие такого типа поляризации вызывает рассеивание энергии, которое проявляется в виде выделившегося тепла.

Самопроизвольная поляризация характерна для сегнетоэлектриков /титанат бария, титанат стронция/.

10. Остаточная поляризация существует в веществе после отключения от системы электрического поля. Зависит от напряженности электрического поля и температуры. Характерна для электретов.

Поляризационные исследования позволяют оценить меру упорядоченности электронов относительно ионов кристаллической решетки с помощью поляризационного критерия, предложенного С.А.Путолиным:

$$\eta = \frac{P_{эл}}{P_{полн}} = \frac{(n^2+1)(\epsilon+2)}{(n^2+2)(\epsilon-1)},$$

где $P_{полн}$ и $P_{эл}$ - полная и электронная поляризация.

Из этого критерия следует, что чем выше ϵ , тем более упорядочена электронная поляризация относительно полной поляризации материала и тем больше возможности управления таким типом поляризации электрическим полем.

Вид поляризации, значения ϵ и n дают возможность определить тип вещества и характер связи между структурными элементами вещества. Различная природа процессов поляризации позволяет подразделять вещества /как правило диэлектрические/ на несколько групп:

1. Вещества, обладающие в основном электронной поляризацией. Из твердых веществ это неполярные и слабополярные вещества с кристаллической и аморфной структурой.

2. Вещества, обладающие одновременно электронной и дипольно-релаксационной поляризацией. Это, как правило, полярные вещества.

3. Вещества с электронной, ионной и ионно-электронно-релаксационной поляризацией.

К таким материалам относятся твердые неорганические диэлектрики.

В этой группе целесообразно провести разделение по типу поляризации.

Диэлектрики с электронной и ионной поляризацией - это преимущественно кристаллические вещества с плотной упаковкой ионов /кварц, слюда, хлорид натрия и т.д./. Диэлектрики с электронной, ионной и релаксационной поляризацией - это неорганические стекла, материалы, содержащие стекловидную фазу, и кристаллы с неплотной упаковкой частиц в решетке.

4. Вещества, обладающие спонтанной, электронной, ионно-электронно-релаксационной поляризациями /сегнетовая соль, титанат бария и т.д./. Температура, соответствующая максимуму ϵ сегнетоэлектрика, называется точкой Кюри.

2.5. Энергия решетки ионного кристалла

Структура и свойства ионных кристаллов зависят от энергии кристаллической решетки. Эта величина представляет собой энергию образования кристалла и определяется действием кулоновских сил и сил перекрывания волновых функций, обуславливающих отталкивание. Энергию кристаллической решетки можно рассчитать теоретически и определить экспериментально.

Для теоретических расчетов используют различные методы, например, по уравнению Борна-Ланде:

$$U = (N_A \cdot A \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 / 4\pi \epsilon_0 r_0) (1 - 1/n),$$

где Z_+ и Z_- - заряды катионов и анионов,
 ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость,
 r_0 - расстояние между ионами,
 n - показатель Борна.

A - постоянная Маделунга. Эта безразмерная величина, зависящая от взаимного расположения ионов, т.е. от пространственной конфигурации. Постоянная Маделунга не зависит от величины заряда ионов и рассчитывается с учетом типа решетки. Значения постоянной Маделунга для некоторых соединений ионных кристаллов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Значения постоянной Маделунга для
ионных кристаллов

Постоянная Моделунга	Тип соединения									
	MX						MX ₂			
	Вещество									
	NaCl	CaCl	CuCl	ZnO	BeO	PdO	CaCl ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	CaF ₂
A	1,75	1,76	1,64	1,64	1,64	1,60	4,73	4,489	4,38	5,04

Показатель Борна n связан с коэффициентом сжимаемости k_k и молекулярным объемом кристалла соотношением

$$n = 1 + (9Vr_0 / k_k N_A \cdot A \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2).$$

Расчет энергии решетки для соединений с крупными анионами проводят по уравнению Борна-Майера. Пусть имеется система, состоящая из положительных и отрицательных ионов. Тогда, учитывая кулоновские силы притяжения и отталкивания /рис. 2.3 /, энергию взаимодействия изолированной пары ионов можно записать

$$U_B = - \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + B e^{-r/\rho}$$

где B и ρ - константы.

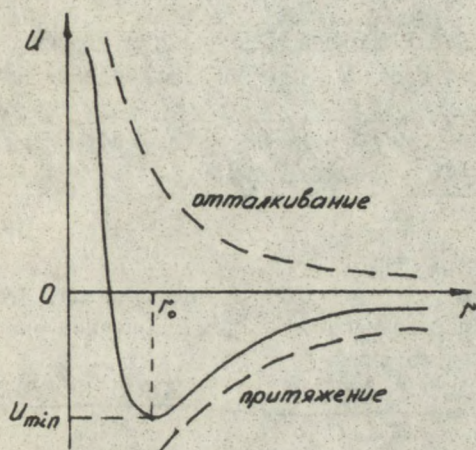


Рис. 2.3. Зависимость энергии взаимодействия ионов от межионного расстояния

Величина ρ для большинства кристаллов равна от 0,311 до 0,345⁰. В кристалле при расчете энергии взаимодействия необходимо учитывать тип структуры и вклад не только от ближайших соседей, но и более удаленных.

Для примера возьмем тип соединений MX с кристаллической решеткой NaCl. Если теперь выделим какой-либо катион, то можно рассмотреть несколько ситуаций:

- 1/ шесть ближайших анионов на расстоянии r ;
- 2/ восемь ближайших анионов, расположенных в вершинах куба на расстоянии $r\sqrt{3}$;
- 3/ шесть катионов на расстоянии $2r$ в центрах соседних элементарных ячеек;
- 4/ двенадцать ближайших катионов на расстоянии $r\sqrt{2}$.

Группирование возможных окружений катиона можно продолжить до тех пор, пока вклад в энергию от удаленных ионов не станет пренебрежительно малым.

Учитывая рассмотренные ситуации, энергия взаимодействия записывается

$$U_B = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6e^2 Z_+ Z_-}{r} + \frac{8e^2 Z_+ Z_-}{r\sqrt{3}} + \frac{6e^2 (Z_+)^2}{r\sqrt{3}} + \frac{12e^2 (Z_+)^2}{r\sqrt{2}} + \dots \right] + Be^{-r/\rho}.$$

Для соединения MX заряд катиона $Z_+ = 1$, а аниона $Z_- = -1$, подставляя эти значения зарядов, энергию взаимодействия запишем

$$U_B = \frac{+e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{24}{\sqrt{3}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \right) + Be^{-r/\rho} = \frac{+Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + Be^{-r/\rho},$$

где A - постоянная Маделунга.

Неизвестную постоянную B можно исключить, полагая, что при равновесном междядерном расстоянии $r = r_p$ значение энергии проходит через минимум, следовательно

$$\frac{dU_B}{dr} = \frac{Ae^2 Z_+ Z_-}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{Be^{-r/\rho}}{\rho} = 0.$$

Отсюда

$$B = \frac{Ae^2 Z_+ Z_- \rho e^{-r_p/\rho}}{4\pi\epsilon_0 r_p^2}.$$

Таким образом, энергию решетки за счет электростатического взаимодействия можно записать в виде уравнения Борна-Майера:

$$U_B = - \frac{N_A A e^2 Z_+ Z_-}{r} \left(1 - \frac{\rho}{r} \right),$$

где N_A - число Авогадро.

Борну и Майеру удалось установить зависимость между энергией и радиусами ионов. Энергия решетки обратно пропорциональна расстоянию между ионами в структуре кристалла. Кроме того, при одинаковых или почти одинаковых межионных расстояниях U_B прямо пропорциональны зарядам ионов.

Для многоатомных ионных соединений А.Ф.Капустинский в 1933 г. предложил довольно простую полуэмпирическую формулу расчета энергии решетки

$$U_p = -U_B = 256,1 \frac{\sum q Z_+ Z_-}{r_k + r_A}.$$

Величина U_p служит характеристикой теплового эффекта реакции разрушения кристаллической решетки до ионов. По этой формуле для вычисления энергии решетки кристалла необходимо знать число ионов в молекуле соединения $\sum q$, величины их радиусов и валентности.

П.Г.Грушвицкий предлагал для расчета энергии решетки сложных соединений разбивать на более простые нейтральные группы и затем суммировать их энергии.

Метод приближенного расчета энергии предлагал А.Е.Ершман, для этого он ввел энергетические константы ионов и пользовался их суммой. Энергетическая константа $Z^2/2r$ - это количество энергии, выделяемое при образовании кристалла каждым ионом.

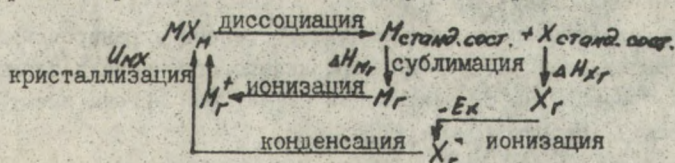
А.Е.Ершман для сравнения энергии ионов ввел единицу БЭК, определяемую как частное от деления энергетической константы на валентность иона.

В качестве критерия энергии решетки используют также ионный потенциал, представляющий частное от деления валентности на радиус иона $\varphi_u = \frac{U}{r_i}$. По этому критерию элементы можно распределить по следующим группам:

1. Катионы с низким ионным потенциалом 0,5-2 и имеющие 8-электронную конфигурацию. В эту группу относят ионы щелочных и некоторых щелочно-земельных элементов.
2. Катионы с потенциалом $\varphi_u = 2-3, 5$, например, $Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$ и другие.
3. Катионы с $\varphi_u = 3,5-10$, например, $Fe^{3+}, Mn^{3+}, Al^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{3+}$ и другие.
4. Ионы с $\varphi_u = 10-50$ - это ионы, образующие комплексные анионы, имеющие малый радиус и большой заряд, например, бор, фосфор, сера, азот и другие.

Экспериментальное определение энергии кристаллической решетки основано на термохимическом цикле Борна-Габера. Для расчета энергии в этом случае используют закон Гесса.

Предположим, что у нас имеется кристалл MX . Согласно термохимическому циклу проведем следующие превращения с веществом: пусть моль MX при стандартных условиях распадается на простые вещества, после чего атомы переходят в газообразное состояние M_r , X_r и осуществляется их ионизация и, наконец, газообразные ионы M^+ и X^- конденсируются с образованием твердого MX_r . В таком случае цикл Борна-Габера можно записать следующим образом:



Используя закон Гесса, получаем следующее соотношение для энер-

гии решетки:

$$U_{MX} = \Delta H_{Mf} + \Delta H_{Xf} + I_M - E_X - \Delta H_{MX},$$

где ΔH_{MX} - стандартная теплота образования кристалла из элементов при нормальных условиях.

В табл. 24 приведены расчетные и экспериментальные значения энергии кристаллической решетки для некоторых ионных соединений.

Определив энергию решетки, можно найти значения ионных радиусов. Прежде всего, что энергия решетки определена из цикла Борна-Габера, тогда, зная радиус катиона, можно рассчитать радиус аниона. Радиусы, найденные таким способом, называют термохимическими и их величины немного отличаются от значений эффективных радиусов ионов. Тем не менее термохимические радиусы используют в качестве примеров при расчете энергии решетки.

Энергия решетки определяет энергию связи в ионных кристаллах. Особенно большой вклад в энергию решетки вносит преимущественное электростатическое взаимодействие зарядов ионов. При возникновении поляризации доля ковалентности влияет на величину энергии решетки и в приближенном варианте может быть оценена как разность между энергией, вычисленной по уравнению Борна-Ланде, и экспериментальным ее значением.

Следует отметить, что для непереходных элементов с увеличением атомного номера катиона или аниона растет значение $\sqrt{n} + \sqrt{A}$ и, как результат, уменьшается энергия решетки.

Для ионов переходных элементов с увеличением атомного номера эти зависимости носят более сложный характер.

Рассмотрим в качестве примера возможность существования кристалла хлорида аргона со структурой хлорида натрия.

Для определения энергии кристаллической решетки воспользуемся уравнением Борна-Майера

$$U = - \frac{N_A \cdot A \cdot e^2 Z_+ Z_-}{4\pi \epsilon_0 r_0 (1 - \rho/r_0)}.$$

Прежде всего в этом уравнении необходимо определить значения ионных радиусов. Найти их можно по методу Поллинга с использованием постоянной экранирования.

Постоянная экранирования показывает степень экранирования заряда ядра электронами, зависит от главного квантового числа и электронной структуры ионов. Ионы с электронной структурой аргона имеют константу экранирования, равную $S_3 = 11,47$.

Следовательно,

$$\frac{r_{\text{Ar}}}{r_{\text{Ce}}} = \frac{Z_{\text{Ce}} - S_2}{Z_{\text{Ar}} - S_2} = \frac{17 - 11,47}{18 - 11,47}.$$

Зная, что $r_{\text{Ce}} = 181$, найдем r_{Ar} :

$$r_{\text{Ar}} = \frac{181 \cdot 5,53}{6,53} = 165 \text{ пм}.$$

Теперь можно найти $r_p = 181 + 165 = 346 \text{ пм}$. Энергию решетки найдем, подставив следующие значения:

$$Z^+ = 1; Z^- = 1; e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}; A = 1,75$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}; p = 31,1; r_{\text{реш}} = 346; \epsilon_0 = 10^7/4\pi c^2;$$

$$c_0 = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с};$$

$$U = -6,39 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -639 \text{ кДж/моль}.$$

Значение энергии решетки, найденное из термохимического цикла, равно $U = -637 \text{ кДж/моль}$. Полученные значения близки по величине и указывают на сильно эндотермический процесс образования решетки хлорида аргона, что ставит под сомнение существование кристаллов этого соединения.

Для сведения отметим, что инертные газы все-таки могут образовывать кристаллы. Известны, например, кристаллы гексафтороплатината ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ с энергией решетки $U = -460 \text{ кДж/моль}$ и с энергией поляризации ксенона $U_p = 1171 \text{ кДж/моль}$.

Используя термохимический расчет, можно найти энергию образования этого соединения:

$$\Delta H_{\text{обр}} = 460 - 1171 + E_e = E_e - 711.$$

Это говорит о том, что теплота образования и средство к электрону PtF_6 должно быть не менее 711 кДж/моль . Для гексафтороплатината определяющим фактором является средство к электрону.

Таблица 2.4

Энергия кристаллической решетки

Кристаллическое вещество	Энергия, кДж/моль	
	расчетная	экспериментальная
NaCl	770	759
NaBr	732	736
NaI	677	694
KI	627	640
RbI	606	611
CsI	569	532

2.6. Структура ионных кристаллов

Сравнивая различия и сходства структур ионных кристаллов, Н.В. Белов показал, что они обусловлены типом химической связи и плотнейшей упаковки, видом и числом заселенных катионных пустот, законом отбора между заселенными и незаселенными пустотами, соотношением числа катионов и анионов в формуле, соответствующим правилу электронейтральности.

Образование структуры ионных кристаллов подчиняется некоторым правилам и закономерностям. Одной из них является стремление к образованию наиболее плотной упаковки, что достигается построением анионами плотнейшей упаковки. Катионы, являясь частицами меньших размеров, размещаются в возникших тетраэдрических или октаэдрических пустотах.

Тип занимаемых пустот определяется отношением ионных радиусов. Мелкие ионы располагаются, как правило, в тетраэдрических пустотах.

Если соотношение между радиусом катиона r_k и аниона r_a в соединении MX превышает $r_k/r_a > 0,415$, то возникает энергетически невыгодное состояние, в результате чего произойдет деформация решетки и катионы займут октаэдрические пустоты. При соотношении радиусов $r_k/r_a > 0,732$ октаэдрические пустоты также становятся тесными и решетка деформируется до структуры с координационным числом 8.

Для равных размеров ионов характерным координационным числом будет 12, в этом случае создается единая плотная упаковка.

Соотношение между координационным числом и r_k/r_a определяется правилом Г.Магнуса и характеризует стабильность структур.

КЧ	Тип структуры	Пределы отношения радиусов
4	<i>ZnS</i>	0,225 - 0,415
6	<i>NaCl</i>	0,415 - 0,732
8	<i>CsCl</i>	0,732 - 1,000
12		1,000

В случае отношения r_k/r_a меньше указанного граничного значения исчезает "контакт" между катионом и анионом и предпочтительнее становится структура с меньшей энергией решетки.

Отсутствие направленности ионной связи - делокализованность, позволяет нам положительно и отрицательно заряженные ионы представить в виде шаров с некоторыми эквивалентными радиусами. Учитывая это положение, можно на примере пояснить предел устойчивости струк-

турн с координационным числом шесть.

Предположим, что у нас есть три типа ионных соединений MX , MU , MZ . Рассмотрим проекции в плоскости катионов, окруженных анионами, причем анионы пусть занимают вершины октаэдра, а их размеры подчиняются зависимости $r_x < r_y < r_z$. В соединении MX анионы находятся в контакте с катионом, но не касаются друг друга. Соединение MU характерно тем, что анионы касаются друг друга и катиона. Соединение MZ находится за пределом устойчивости, так как анионы не касаются катиона и силы отталкивания превышают силы притяжения.

Используя несложные геометрические вычисления для соединения MU , можно определить предельные значения r_M/r_y , характеризующие предел устойчивости структуры /рис.2.4 /.

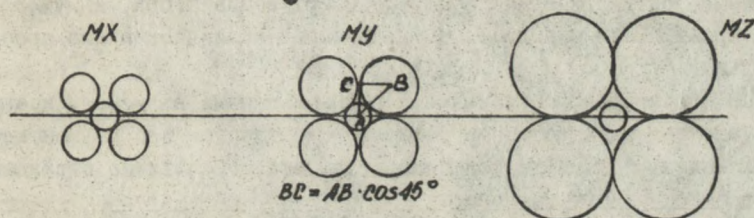


Рис.2.4.Тетраэдрическое окружение катиона анионами в ионных соединениях с координационным числом 6

Заменяя значения сторон треугольника на радиусы, запишем

$$r_y = (r_M + r_y) / \sqrt{2}$$

Откуда $r_M/r_y = 0,414$.

Это и есть нижний предел устойчивости структуры.

Кроме размерных факторов, определяемых правилом Магнуса, следует брать во внимание условие электронейтральности и правила координации структурных элементов.

Координация ионов в простых кристаллических структурах, в свою очередь, определяется размерными факторами и поляризационными свойствами структурных элементов.

Для расширения простых и сложных структур можно пользоваться правилами Полинга:

1. Катионы окружены расположенными в вершинах полиэдров анионами и координационное число определяется отношением радиусов.
2. Правило электростатической валентности, согласно которому

сила валентной связи определяется отношением валентности катиона Z^+ на число анионов n_a , окружающих катион. Это правило позволяет определить число анионных полиэдров, исходящих из одной вершины. Например, в структуре TiO_2 атомы титана октаэдрически окружены шестью атомами кислорода и сила валентной связи равна $Z^+/n_a = 4/6 = 2/3$. Принцип валентности для TiO_2 удовлетворяется, если на общей кислородной вершине сходятся три октаэдра, что и наблюдается в реальных кристаллах.

3. Устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и общих граней у контактирующих полиэдров. Общность граней анионных полиэдров приводит к их деформации и солижению катионов и, как результат, к увеличению потенциальной энергии структуры. Согласно этому правилу тетраэдрические группы SiO_4 соединяются вершинами, октаэдрические TiO_6 имеют общие ребра, а MO_6 — общие грани. Величина деформации анионных полиэдров прямо пропорциональна r_k/r_a .

4. В структурах, образованных разными типами катионов, координационные полиэдры катионов больших валентностей и с малыми координационными числами не соприкасаются, что обусловлено отталкиванием высокозарядных катионов.

Учитывая формульный состав ионных кристаллов, можно выделить несколько типичных классов ионных соединений: MX , MX_2 , M_2X_3 , шпинели, соединения с многоатомными ионами.

Каждый класс соединений может быть представлен только ему присущими типами структур.

Простейшие ионные кристаллы, состоящие из одинакового числа положительных и отрицательных ионов MX , имеют структуры: $NaCl$, $CsCl$, $CuCl$, ZnO , $NiAs$, PdO , ZnS .

Наиболее распространена из указанных структура хлорида натрия. Она представляет собой кубическую решетку из чередующихся положительных и отрицательных ионов, причем ионы каждого сорта создают свою гранецентрированную кубическую решетку.

Структура хлорида цезия состоит из повторяющихся простых кубиков с ионами цезия в вершине, а в центре этих кубиков размещены ионы хлора. Получается так, что разнозарядные ионы образуют две самостоятельных кубических решетки, вставленные друг в друга.

Кристаллы цинковой обманки также представляют размещенные друг в друге гранецентрированные кубические решетки с расстоянием между ними $[111]a/4$.

Для ионных кристаллов с неравным числом разнозарядных ионов структуры могут быть разнообразными. Но тем не менее они состоят из плотно упакованных ионов с чередующимися зарядами и минимумом электростатической энергии кристалла. Типичным представителем для соединений MX_2 является структура флюорита $/CaF_2/$. В этой структуре ионы кальция образуют гранецентрированную кубическую решетку с двумя междоузельными положениями для ионов фтора.

Первые междоузельные пространства, где располагаются ионы фтора, находятся в центре или на середине ребер куба. В этом случае каждый ион фтора окружен шестью ионами кальция и образует правильный октаэдр. Вторая часть междоузлий смещена от рассмотренных выше узлов кальция на величину $[1/4] a_0$. Так создается тетраэдрическое окружение ионов фтора ионами кальция. Для катионов, таким образом, существует два положения с тетраэдрической симметрией и все узлы этой симметрии заполнены.

Несмотря на то, что ионы фтора имеют преимущественно тетраэдрическое окружение, ионы кальция могут быть окружены восемью ионами фтора, что усиливает ионный тип связи в кристалле.

Для сложных оксидов характерны структуры ильменита $/FeTiO_3/$, неровенита $/CuTiO_3/$, шпинели $/MgAl_2O_4/$.

Наконец, ионные кристаллы могут образовывать соединения с многочисленными анионами. Такие соединения могут иметь различные из рассмотренных типов структуры. Например, цианид ион CN^- , имея радиус 1,92 Å, близкий к радиусу Br^- - 1,95 Å, образует соединения $NaCN$, KCN , относящиеся к структурному типу $NaCl$. Соединения $CsCN$ и $TlCN$ имеют структуру $CsCl$.

Наиболее распространенные классы ионных соединений и типы структур, характерные для них, приведены в табл. 2.5 и на рис. 2.5-2.15.

Правила Поллинга позволяют подразделять ионные кристаллы по типу связи на изодесмические, анизодесмические, мезодесмические. Изодесмические характеризуются одинаковым значением силы связи между всеми ионами структуры. Примером изодесмических кристаллов могут служить как простые соединения MX со структурой $NaCl$, $CsCl$, так и более сложные соединения типа шпинелей.

В структуре $NaCl$ сила валентной связи равна $1/6$ и определяется общностью вершин из шести октаэдров хлора. В алюминиевой шпинели Mg^{2+} находится в тетраэдрической координации, а Al^{3+} - в октаэдрической. Сила валентной связи каждого центрального катиона с анионным окружением одинакова и равна $2/4$ и $3/6$.

Структуры, образованные изолированными ионными группами /ради-

калами/, называются анизодесмическими. В таких соединениях связи внутри радикала прочнее связей радикалов с катионами внешней сферы. Примером анизодесмических соединений служат карбонаты щелочных и щелочноземельных элементов.

Рассмотрим структуру CaCO_3 . В кристалле этого соединения C^{4+} окружен тремя ионами O^{2-} и сила связи углерода равна $4/3$. Учитывая тот факт, что сила связи C^{4+} больше половины валентности кислорода, последний не может соединяться с другими атомами углерода и создаются обособленные ионы CO_3 .

В образовании комплексных групп кроме C^{4+} могут участвовать следующие ионы: N^{5+} , P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , S^{6+} , Mn^{7+} , Cr^{7+} и другие. Силы валентной связи в создаваемых ими комплексных радикалах также больше половины заряда кислорода и равны $5/4$; $6/4$; $7/4$.

Мезодесмический тип связи является переходным между изо- и анизодесмическим. Для мезодесмического типа сила валентной связи катиона в радикале равна половине валентности "аниона". Примером такого рода соединений могут быть соединения кремния, содержащие группы SiO_4 . Сила валентной связи Si^{4+} равна $4/4 = 1$, т.е. половине валентности кислорода.

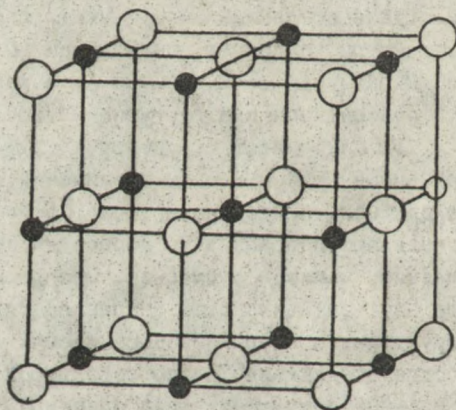


Рис. 2.5. Структура хлористого натрия

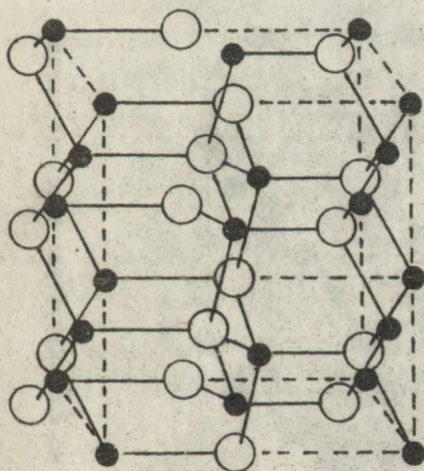


Рис. 2.6. Структура вуртцита (гексагональная упаковка ZnS)

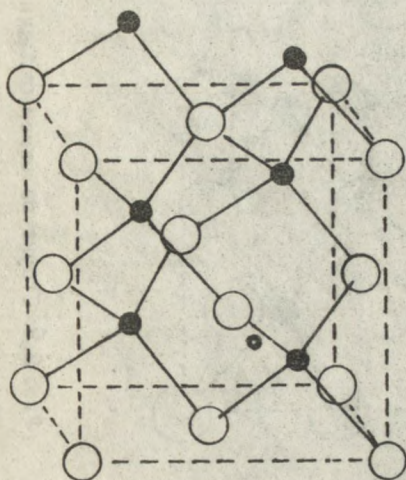


Рис. 2.7. Структура цинковой обманки (кубическая упаковка ZnS)

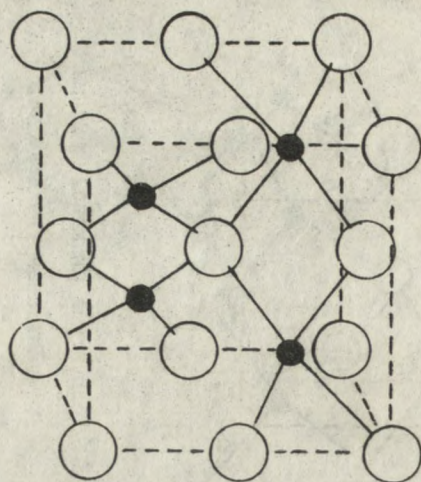


Рис. 2.9. Структура окиси палладия

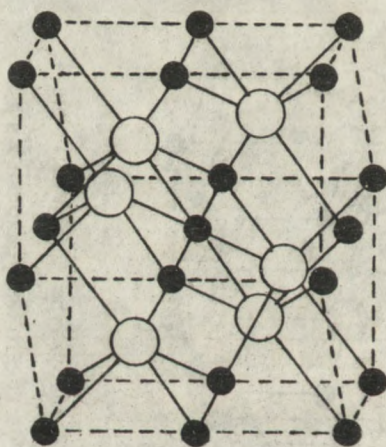


Рис. 2.8. Структура арсенида никеля

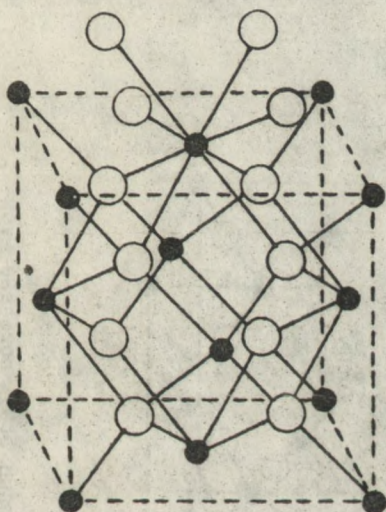


Рис. 2.10. Структура флуорита CaF_2

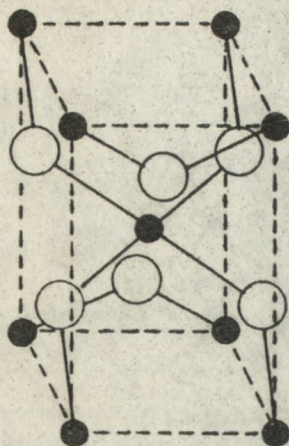


Рис. 2.11. Структура рутила TiO_2

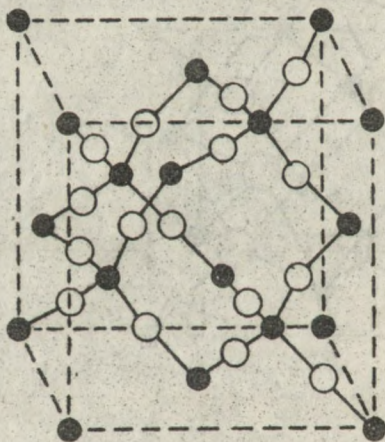


Рис. 212. Кварц SiO_2 показана кубическая структура)

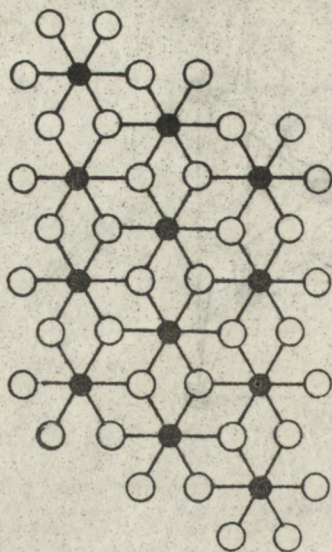


Рис. 213. Структура иодида или хлорида кадмия (CdI_2 или CdCl_2)

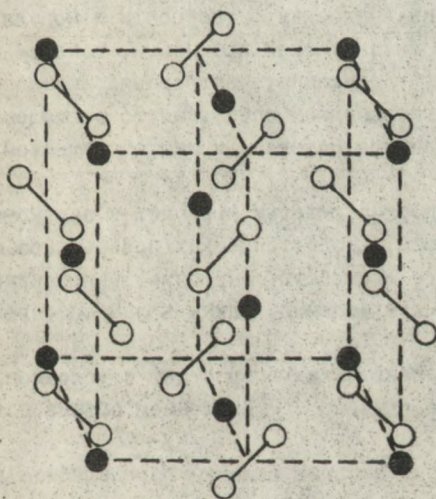


Рис. 2.14. Структура пирита FeS_2

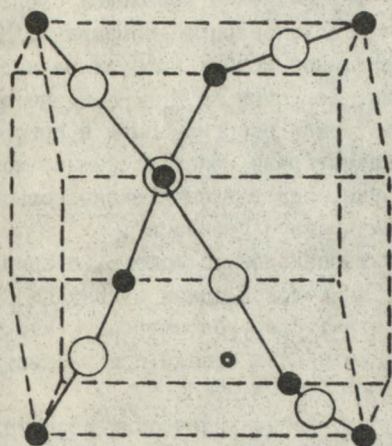


Рис. 2.15. Кварц SiO_2 (показано гексагональное расположение атомов)

2.7. Свойства ионных кристаллических веществ

Для практики представляет интерес знание комплекса свойств, присущих веществу, их взаимосвязи и закономерные изменения. Как уже отмечалось, важнейшей характеристикой ионных кристаллов является энергия кристаллической решетки. Академик А.Е. Черсман по этому поводу говорил: "...Энергия решеток и энергия ионов в кристалле представляется наиважнейшими параметрами кристаллохимии, которые позволяют сочетать геометрические представления школы Гольдшмидта с термохимией и энергетикой химического процесса".

Энергия решетки обладает универсальной общностью, с одной стороны, она характеризует природу химической связи и связана с деталями структуры и составом вещества; с другой стороны, это термодинамическая величина с присущими ей свойствами при рассмотрении кристалла как сплошной среды.

Энергия решетки определяет ряд физико-химических свойств ионных веществ /табл. 2.6 / и влияет на закономерное их изменение.

Если энергия решетки возрастает в соединениях какого-либо гомологического ряда веществ, то это приводит к увеличению следующих свойств: температур плавления и кипения, твердости и модуля деформации, поверхностной энергии, механической прочности, теплот-диссоциации, сублимации, испарения, гидратации, растворения, плавления, образования, теплопроводности, энергии собственного поглощения и активации; числа ионов в единице объема, ширины запрещенной зоны; электрической прочности.

С другой стороны, рост энергии решетки приводит к закономерному уменьшению электропроводности, диэлектрических потерь, коэффициента теплового расширения, теплоемкости, энтропии, гигроскопичности, поляризации, показателя преломления, длины волны собственных колебаний ионов.

Энергия решетки в ионных кристаллах возрастает с усложнением структуры вещества, если это связано с уменьшением объема молекул и поляризуемости соединений.

В сложных ионных структурах энергия решетки определяется как сумма различных составляющих, тем не менее свойства могут определяться лишь одной из них. Например, кристаллогидраты имеют комплексную ионную структуру, состоящую из отдельных узлов с разными зарядами.

В таких соединениях частичное удаление воды приводит к уменьшению межионных расстояний, возрастанию энергии решетки и, как ре-

Свойства ионных кристаллических веществ

Цвет	Соединение	Энергия кристаллической решетки кДж/моль	Структура	Т.пл., °C	Т.к., °C	Показатель преломления	Магнитная восприимчивость $\text{мб} \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{кг}$	Значения величины		
								ϵ	$\Delta\epsilon$, эВ	10
I	2	3	4	5	6	7	8	9		10
Бесцв.	Li_2O	2901,4	Куб.	1727	2600	1,64	-0,57	-	-	-
Св. желт.	Na_2O	2579,1	"	920	1350		-	15	-	-
Желтоват.	K_2O	2327,8	Гексаг.	707				16		
"	Rb_2O	2234,4	Куб.	627						
"	Cs_2O	2239,9	Гексаг.	490						
Бесцв.	BeO	4601,3	"	2570	3900	1,6-1,7	0	6,3	5,2	
"	MgO	3935,6	Куб.	2800	3600	1,73	-0,25	2-3,6	7,3	
"	CaO	3571,3	"	2587	3500	1,83	-0,27	3,0	5,6	
"	SrO	3311,7	"	2430	3000	1,87	-0,06	3-4	5,7	
"	BaO	3127,5		1920	2200	1,98	-0,13	4	1,8-4,3	
"	Al_2O_3	15520,5	Гексаг.	2046	2980	1,76	-0,36	10-12	2,5	
Желтый	In_2O_3	14528,2	Куб.	2000	3327	1,95	-	-	-	
Бесцв.	La_2O_3	12585,2	Гексаг.				-0,4	20-22	5,4	
Белый	TiO_2	12158,47	Тетраг.	1870	2927	2,4-2,9	-0,066	40-80	3,7	
Бесцв. до коричн.	ZrO_2	11195,5	Куб.	2900	4300	2,2	-0,112		2,0	
Бесцв.	CeO_2	10621,9	"	2600		2,5	30	22-25	3,41	
	UO_2	12836,7	Тетраг.	1116	2352	1,72	-	-	-	

Продолжение табл. 2.6

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Желтый, белый до коричн.	SnO_2	11867,2	Тетраг.	2000	2500	2,09	-0,26	17 - 24	3,54
Черный	PbO_2	11748,2	"	290		2,3		26	
Бесцвет. белый	ZnO	4107,2	Гексаг.	1975		2,02	-0,36	14 - 18	2,6
Коричн.	CdO	3876,9	Куб.	815		2,43			
Желтый	HgO	3981,6	Ромб.	500		2,65	-0,216	12,6	

Электроотрицательность и классификация веществ по
электропроводности

Кристаллическое вещество	Разность электро- отрицательностей	Классификация вещества по электропроводности
<i>LiF</i>	3,0	Диэлектрик
<i>NaCl</i>	2,1	- " -
<i>KBr</i>	2,0	- " -
<i>CaF₂</i>	3,0	- " -
<i>BeO</i>	2,0	- " -
<i>TiO₂</i>	2,0	- " -
<i>CaSe</i>	1,4	- " -
<i>BN</i>	1,0	Диэлектрик, полу- Проводник
<i>SeAs</i>	0,7	Полупроводник
<i>AlP</i>	0,6	- " -
<i>GaP</i>	0,5	- " -
<i>GaAs</i>	0,4	- " -
<i>InSb</i>	0,2	- " -

рультат, росту твердости, электрической прочности, поверхностной энергии.

Другой пример сложных структур - слоистые решетки. Они при большой величине энергии решетки легко скалываются по направлению слоистости, а величина энергии решетки не является в данном случае однозначной характеристикой силы связи.

Причина изменения сил связи, по-видимому, определяется изменением решетки и перераспределением атомов в ней.

Ионные кристаллы в зависимости от типа химической связи и структуры могут проявлять диэлектрические, полупроводниковые и металлические свойства.

Величиной, характеризующей природу химической связи, может служить энергия электроотрицательности. В табл. 2.7 показано, как разность в энергии электроотрицательности структурных элементов ионных веществ распределяет их на металлы, полупроводники и диэлектрики.

Большой частью ионные кристаллы являются типичными диэлектриками с удельным сопротивлением выше 10^6 Ом·см и шириной запрещенной зоны больше 3эВ. При повышенных температурах их электропроводность носит, преимущественно, ионный и поляронный характер. Чем ближе температура находится к точке плавления, тем в большей степени преобладает ионный механизм переноса носителей заряда. Например, для хлорида натрия вблизи температуры плавления удельное сопротивление достигает величины 10 Ом·см, а для хлорида калия 100 Ом·см.

Если кристаллы имеют одинаковую структуру, то большей подвижностью при переносе зарядов обладают ионы с меньшим радиусом. В ряду соединений $LiCl$, $NaCl$, KCl , имеющих структуру $NaCl$, ионы лития обладают самой высокой подвижностью. Для ионных кристаллов присущ отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Уменьшение степени ионности связи приводит к ухудшению изоляционных свойств веществ. Вещества с преобладающим ковалентным типом связи /с малой долей ионности связи/ относятся к классу полупроводников.

В особом положении находятся ионные кристаллы типа $NiAs$, имеющие металлический тип проводимости. Это их свойство хорошо коррелирует со значением энергий электроотрицательности составляющих структурных элементов.

Ионные кристаллы в зависимости от состава и структуры могут обладать всеми из рассмотренных выше типов поляризации. Это позволяет получать диэлектрические вещества с разнообразными значениями

диэлектрической проницаемости, величина которой может изменяться от единиц / SiO_2 , $\epsilon = 2,4$; NaCl , $\epsilon = 5,62$ / до нескольких сотен и даже тысяч / KNbO_3 , $\epsilon = 500$; BaTiO_3 , $\epsilon = 5000$ / . По магнитным свойствам ионные кристаллы можно разделить на парамагнетики, диамагнетики, ферромагнетики и антиферромагнетики. К парамагнетикам относят вещества с магнитной восприимчивостью $\mu > 1$, к диамагнетикам - с $\mu < 1$, к ферромагнетикам - с $\mu \gg 1$.

Магнитные свойства веществ зависят от температуры. Температура, выше которой самопроизвольная намагниченность исчезает, называется точкой Кюри T_K . При этой температуре ферромагнитное вещество переходит в парамагнитное.

Температура, при которой антиферромагнетизм переходит в парамагнетизм, называется температурой Нееля T_N . Для ферромагнитного состояния характерно наличие параллельно расположенных с одинаковыми спиновыми числами электронов.

Антиферромагнитное - это состояние, в котором каждый электрон окружен электронами с антипараллельно ориентированными спинами по отношению к базовому. Чем выше T_N , тем сильнее антиферромагнитные взаимодействия в кристалле.

Ионы с 18-электронной оболочкой или оболочкой инертного газа образуют диамагнитные кристаллы. Это, как правило, соединения непременных элементов.

Ионы переходных элементов, имеющие неполностью замкнутые d^{1-9} и f^{1-14} - оболочки, при наличии неспаренных электронов образуют парамагнитные, ферромагнитные и антиферромагнитные кристаллы.

Класс магнитных соединений очень обширен и они могут иметь разнообразные структуры. В этом случае для практики открываются неограниченные возможности по созданию магнитных материалов с заданными свойствами. Отметим лишь, что большую часть магнитных соединений образуют элементы четвертого периода и лантаниды.

Большинство ионных соединений имеют высокие значения теплот образования и, как правило, устойчивы при нагревании. Снижение устойчивости наблюдается с ростом радиуса катиона в ряду соединений элементов IA и ПА подгрупп.

Соединения, образованные катионами с 18-электронной конфигурацией электронной оболочки, разлагаются легче, чем соли катионов с электронной конфигурацией инертного газа.

Соли многоатомных анионов, например нитратов, сульфатов, карбонатов, менее устойчивы. Для соединений такого состава также наблюдается уменьшение стабильности с ростом радиуса катиона.

Ионные кристаллы трудно растворимы в органических растворителях и сравнительно легко в воде и растворах электролитов. Растворимость ионных кристаллов растет с повышением температуры, т.е. для них характерен положительный температурный коэффициент растворимости.

Среди ионных соединений имеются и слабо растворимые. Это, как правило, соли, образованные многоатомными анионами CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и анионами органических кислот.

К труднорастворимым относятся кристаллы фторидов лития и трехвалентных лантанидов, сульфаты Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и ряд других соединений.

Класс соединения	Тип структуры	Координационные числа			Примеры соединений
		М	Х	Х	
MX	2 NaCl	3 6 : 6			Гидриды щелочных металлов. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, кроме $CsCl$, $CsBr$, CsI. Нитриды переходных металлов (M^{3+}) - Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Th, U. Оксиды (M^{2+}) Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, La, Ce. Сульфиды (M^{2+}) Ti, V, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Y, Ce, Eu, Yb, Pb. Халцедоны
AX	2 $CsCl$	8 : 8			$CsCl$, $CsBr$, CsI, $TlCl$, $TlBr$, TlI. При повышенных температурах: NH_4Cl, NH_4Br, $RbCl$, $RbBr$, RbI.
AX	4 $CuCl$, ZnO	4 : 4			Соединение элементов подгрупп IB - UIB, IIA /Be, Mg/ - UIB; IIB - UIB; MB - UB. Не характерны для соединений с конфигурацией Стабильность структур обусловлена резонансом доли ковалентной связи в состоянии sp^3 - гибридизации.

Продолжение табл. 2.5

I	2	3	4
	NiAs	6 : 6	VS, FeS, CoS, NiS. Эта структура характерна для катионов IY группы (M^{2+}) и IIB /исключение оксиды/. Катионы IY и IIB групп (M^{3+} и IIB /исключение нитриды/
	PdO	4 : 4	PdO, PtO, CuO, PdS, PtS
	ZnS цинковая обманка	4 : 4	CuF, CuCl, CuBr, Cl ₂ , AgI, BeO, BeS, ZnS, CdS, HgS, APp, GaP, InP, AlAs, GaAs, InAs, BeTe, HgSe, CdTe, AlSe, InSe, CoSe, ZnSe, CdSe
	ZnO вертцит	4 : 4	NH ₄ I, AgI, APH, GaN, InN, ZnO, BeO, MnS, ZnS, PbS, SiC, CdSe, AgTe
MX ₂	CoF ₂ флуорит	6 : 4	Фториды (M^{2+}) (Ca, Sr, Ba, Cu, Cd, Hg, Pb, Laориды (M^{2+}) Sr, Ba, Оксиды (M^{4+}) Zn, Hf, Po, Ge, Pr, Th, Pa, U, Np, Pu, Am
	Антифлуорит	4 : 8	Антифториды щелочных металлов
	TiO ₂ рутил	6 : 3	Фториды (M^{2+}) Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Zn. Оксиды (M^{4+}) Ti, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Ir. CaCl ₂ , CoBr ₂
	CdCl ₂	6 : 3	Хлориды (M^{2+}) Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Zn. ZnBr ₂ , NiBr ₂ , ZnJ ₂ , NiJ ₂ , PbJ ₂

1	2	3	4
MX_2	CoJ_2	6 : 3	Бромиды (M^{2+}): Mg, Mn, Fe, Co. Иодиды (M^{2+}): $Mg, Cd, Ti, Mn, Fe, Co, Pd, Pb$. Сульфиды ($M^{4+}$): Ti, Zr, Sn, Ta, Pt; $TiCl_2$
M_2X_3	Al_2O_3	6 : 4	$\alpha-Al_2O_3$; оксиды редкоземельных элементов Ln_2O_3, слоистые структуры типа Sr_2S_3, кубические и гексагональные типа Co_2S_3
$M^{2+}M^{4+}X_3^{2-}$	$CoTiO_3$ Известно более тысячи соедине- ний	Для M $KV=12$ Для M' $KV=6$	$CoTiO_3, SrTiO_3, BaTiO_3, PbTiO_3, PbZrO_3$
$M^{3+}M^{5+}X_3^{2-}$ $M^{4+}M^{5+}X_3^{2-}$	$CoTiO_3$ $CoTiO_3$		$YMO_3, LaFeO_3, LaMO_3$ $KNbO_3, KTaO_3, KVO_3, MgNbO_3$

3. РЕАЛЬНЫЕ ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Для упрощения изложения материала при рассмотрении реальных твердых веществ прежде всего будем рассматривать кристаллические вещества.

Следует различать идеальные и реальные кристаллические вещества. Идеальным соответствует строго периодическое в трехмерном пространстве расположение структурных частиц остова, т.е. вещество имеет совершенно одинаковые элементарные ячейки в любом месте кристалла.

В реальных кристаллах этого не наблюдается. Они характеризуются наличием несовершенств кристаллической структуры - дефектов.

3.1. О причинах возникновения дефектов

Дефектами будем считать любое отклонение от идеальности структуры кристалла. Примерами дефектов служат: отсутствие структурных элементов в остове кристаллической структуры - вакансии; внедрение в междоузельное пространство атомов или ионов; линейные нарушения структуры остова в двумерном пространстве на атомном уровне, а в третьем измерении простирающиеся на большие расстояния - дислокации, трещины, поры, поверхность кристалла, включение второй фазы и т.д.

Дефекты возникают в результате различных причин и всегда присутствуют в реакциях твердых веществ.

Необходимость существования дефектов вытекает из основных статистических соображений, согласно которым при любой конечной температуре тепловые флуктуации способствуют выходу отдельных элементов из своих равновесных узлов и приводят к локальным нарушениям структуры кристалла.

Впервые возникновение дефектов за счет тепловых флуктуаций обосновал Я.И.Френкель в 1926 году.

Кроме тепловых колебаний решетки дефекты могут быть образованы в результате воздействия различного рода излучений. При действии на кристалл механических нагрузок, за счет выравнивания или перераспределения концентрации примесей в кристалле и по ряду других причин.

3.2. Номенклатура дефектов

Для описания дефектов и реакций с их участием необходимо рассмотреть систему обозначений - символику дефектов. В литературе встречаются различные системы обозначений, предложенные Шоттки, Ризом,

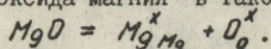
Вагнером, Хауффе, Бессона, Крегером и Винком. Символы и систематика, разработанные Крегером и Винком, используются чаще других. Дальнейшее изложение материала предусматривает номенклатуру дефектов, предложенную Крегером и Винком /табл. 3.1/. Для ознакомления в таблице приведены также и некоторые другие системы обозначений дефектов.

Символика с учетом эффективных зарядов приведена с правой стороны первого столбца табл. 3.1.

Для нейтрального эффективного заряда используют в степени знак "х", например, нейтральный атом в регулярном узле запишется A_A^x .

Эффективными принято считать заряды относительно заряда структурной составляющей регулярной структуры. Отрицательный и положительный истинные заряды обозначают "-" и "+", а эффективные заряды, чтобы не путаться, обозначают соответственно знаком "/" и ".".

Приведем примеры использования символики Крегера-Винка. Идеальный кристалл оксида магния в таком случае можно записать как



Если в кристалле имеется вакансия, например, удален кислород, то здесь возможны следующие варианты: удален атом кислорода, а отрицательные истинные заряды остаются в кристалле и локализованы на кислородной вакансии, в результате вакансия имеет истинный заряд - 2, совпадающий с зарядом узла решетки в совершенном кристалле. Этот заряд кристаллической решетки компенсирует истинный заряд вакансии и последняя приобретает эффективный заряд, равный нулю. Если же локализованные на вакансии электроны возбуждены и удалены, то она приобретает в зависимости от числа потерянных электронов положительный эффективный заряд V_O^+ и V_O^{++} .

Примесные структурные элементы также приобретают эффективный заряд. Например, если заряд основного структурного элемента, скажем катиона, меньше, чем заряд замещающего его элемента, то последний имеет положительный эффективный заряд.

3.3. Классификация дефектов

Попытки классификации дефектов проводятся с давних пор и до настоящего времени идет поиск классификации, которая сможет более полно отражать информацию о дефектах, а именно о их природе, биографии, свойствах и т.д.

Ниже мы рассмотрим некоторые из существующих классификаций дефектов.

В соответствии с энергетическим состоянием различают равновесные и неравновесные дефекты. К равновесным относят точечные дефекты, на-

РАЗЛИЧНЫЕ СИСТЕМЫ ОБОЗНАЧЕНИЯ ДЕФЕКТОВ

Структурный элемент	Система обозначения		
	Крегера-Винка	Риза	Хаулифе
Нейтральный атом А в регулярном узле	A_A, A_A^x	$A/\square$	$A \bullet (A)$
Катион в своем узле	A_A	$A/\square$	$A \bullet (A)$
Анион в своем узле решетки	B_B	$B/\square$	$B \bullet (B)$
Вакансия в катионной подрешетке	V_A, V_A'	$\square_A, -/\oplus$	$A \square$
Вакансия в анионной подрешетке	V_B, V_B'	$\square_B, -/\ominus$	$B \square$
Междоузлие вакантное	V_i	$\Delta, -/\Delta$	$\circ$
Катион в междоузлии	A_i	A/Δ	$A \circ$
Анион в междоузлии	B_i	B/Δ	$B \circ$
Примесный атом металла в катионном узле	M_A, M_A^x M_A^{M}	$M/\square$	$M \bullet (A)$
Поверхностный незанятый узел	V_s	$\square_s$	$A \square_s$
Примесный атом в междоузлии	M_i, M_i' M_i^{M}	$M/\Delta, M/\Delta$	$M \circ$
Электрон	e		
Дырка	h		

ходящиеся в термодинамическом равновесии со структурой. Неравновесные дефекты характеризуются высоким значением энергии образования и не находятся в термодинамическом равновесии со структурой. Дислокации, поверхностные и объемные дефекты - это типичные представители неравновесных дефектов.

Шик в свое время предложил разделить дефекты на химические, структурные и электронные. Эта классификация признается неоднозначной, так как химические и структурные несовершенства сопровождаются присущими им электронными нарушениями. Величина последних зависит от типа химической связи между структурными элементами решетки.

По химическому составу дефекты разделяют на: собственные, не содержащие чужеродных атомов, и примесные внедрения и замещения.

По типу создаваемой проводимости дефекты делят на электронные, дырочные и собственные. Собственными дефектами в этом случае являются вакансии и междоузельные атомы основного вещества и их скопления.

В соответствии с природой несовершенств кристалла Зейтц выделил шесть основных видов дефектов: фононы /кванты колебаний решетки/, электроны и дырки, экситоны, вакансии и междоузельные атомы, постоянные атомы в узлах решетки или в междоузлиях, дислокации. Фононы и экситоны зависят от присутствия внешних факторов kT , $h\nu$, E , I и поэтому не являются непосредственно составными частями структуры решетки.

По размерному признаку дефекты можно разделить на макроскопические и микроскопические. Под микроскопическими следует понимать нарушения кристаллической структуры в пределах одной элементарной ячейки, являющиеся, как правило, точечными, проявляющимися в изменениях электронной и основной подсистем. Макроскопические дефекты являются линейными и объемными и объединяют нарушения нескольких электронных ячеек - это могут быть протяженные ряды дислокаций, фазы, включения, поры, поверхность.

Более полная классификация дефектов в зависимости от природы и размера области нарушения дана Ван Бюреном:

1. Дефекты нулевой размерности, или точечные дефекты, - это вакансии, примесные атомы в узлах решетки и в междоузлиях, центры окраски, парные вакансии, кластеры. Сюда можно включить свободные электроны дырки, экситоны.

2. Одномерные или линейные дефекты - дислокации.

3. Двумерные или поверхностные - границы зерен, двойниковые границы, межфазные границы, поверхность, дефекты упаковки. Эти типы де-

фектов особенно важно изучать в теории гетерогенного катализа.

4. Трехмерные /объемные/ - включения второй фазы и другие объемные дефекты.

Дефекты классифицируют и по способу их создания: радиационные /образуют γ -лучи и электронная бомбардировка/, термические, химические /внедрение примесей/. Следует заметить, что возникающие под воздействием внешних факторов первичные дефекты могут вызвать появление вторичных дефектов.

3.4. Виды дефектов и фазы переменного состава

Прежде всего следует остановиться на точечных дефектах. Точечные дефекты порождены, с одной стороны, нарушением периодичности структуры остова на микроскопическом уровне и с другой - изменениями в электронной подсистеме вещества.

Нарушения в регулярном строении электронной подсистемы будем называть электронными дефектами. К таким дефектам относятся дырки, экситоны, поляроны, фононы и другие квазичастицы. /Приставка "квази" происходит от латинского *quasi* - "якобы", "мнимый"/.

Дырка представляет собой квазичастицу, возникающую в результате ухода электрона с валентного уровня заполненной зоны. Заряд дырки равен по абсолютной величине заряду электрона, но противоположен по знаку. Дырка является носителем заряда и создает проводимость p -типа / p - начальная буква слова *positive* - положительный/.

Понятие "экситон" впервые введено в 1931 г. советским ученым Я.И.Френкелем и представляет собой квазичастицу в виде пары-электрона и дырки. Экситон может перемещаться, но заряды не переносит в силу собственного нулевого заряда. Экситон Френкеля справедлив для молекулярных кристаллов и называется экситоном короткого радиуса действия. Позднее Ванье предложил экситон большого радиуса действия. Экситон Ванье связывает кулоновскими силами электрон и дырку, находящиеся друг от друга на расстоянии, в несколько раз превышающем постоянную решетки. Экситон не образуется в металлах и сильно легированных полупроводниках.

Советским ученым С.И.Пекаром в 1946 г. была предложена и развита теория для квазичастицы, которую он назвал поляроном.

Полярон - это избыточный электрон с поляризованной вокруг него средой. Полярон несет заряд электрона и возникает в веществах со значительной долей ионной связи. Подвижность поляронов сравнима с электронной и подчиняется прыжковому механизму, а концентрация превосходит концентрацию электронов в несколько раз. Поляроны играют

решающую роль в электропроводности кристаллов с преобладающим ионным типом связи.

Иногда дефектами считают отклонения электрических диполей от нормального их положения. Это так называемые ориентационные дефекты. Такие дефекты присущи сегнетоэлектрикам и ферромагнетикам.

Линейные дефекты представляют собой дислокации, которые бывают краевыми и винтовыми.

Реальные кристаллы в первом случае состоят как бы из большого числа отдельных блоков, словно из мозаики /рис. 3.1/. Эти блоки смещены друг относительно друга. Граница, по которой произошла деформация кристалла /сдвиг части кристалла/, представляет собой краевую дислокацию. Как уже отмечалось, краевая дислокация может простираться по всему кристаллу.

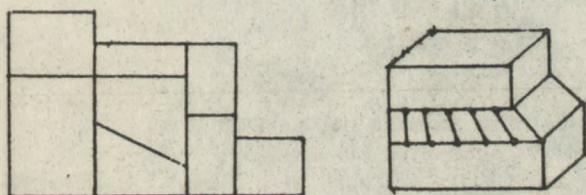


Рис. 3.1 . Схематическое изображение краевых дислокаций

Винтовые дислокации тесно связаны с процессом роста кристалла и в местах выхода дислокаций поверхность кристалла имеет вид спирали /винтовой лестницы/. В отличие от краевой дислокации граница между смещенной и несмещенной частью кристалла расположена параллельно направлению скольжения, а не перпендикулярно /рис.3.2/

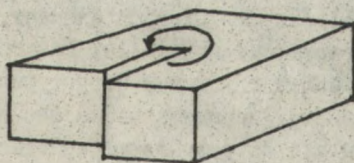


Рис. 3.2 . Спираль роста винтовой дислокации

Теперь рассмотрим точечные дефекты остова кристалла. Точечные дефекты - это вакансии, междоузельные частицы, чужеродные частицы в регулярных узлах остова и агрегаты из указанных частиц и квазичастиц.

Наиболее типичными точечными дефектами являются дефекты по Я.И.Френкелю и В.Шоттки.

Дефекты по Френкелю возникают при смещении структурных элементов остова от своих положений равновесия в междоузлия и состоят из двух точечных дефектов - вакансии и структурного элемента, внедренного в междоузлие /рис. 3.3 /.

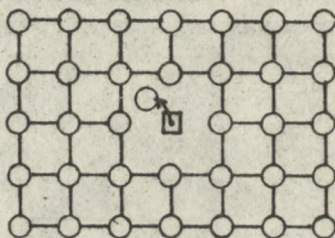


Рис. 3.3. Образование дефекта по Френкелю

Используя символику Крегера-Винка, для соединения AB запишем

$$A_A + B_B + V_i = (1-x)A_A + xV_A' + xA_i + B_B + (1-x)V_i.$$

Дальше мы покажем, что при написании квазихимических реакций элементов, находящиеся в равновесных узлах, не учитываются.

Дефекты по Френкелю представляют собой структуры смещения и возникают, как правило; при нагревании кристалла.

По Шоттки дефекты возникают, если хотя бы один из узлов кристаллической решетки свободен от структурного элемента остова /рис. 3.4/. Структуры с дефектами по Шоттки являются структурами разрыхления. Покидая регулярный узел решетки структурный элемент, образуя вакансию, сам перемещается на поверхность кристалла. Вакансия теперь служит переправным пунктом для более глубоких структурных элементов, которые по эстафетному механизму, перемещаясь на его поверхность, покидают кристалл, тем самым как бы разрыхляют кристалл. Постепенно вакансии накапливаются, образуя в кристалле объемные дефекты типа пор и каверн. Наличие объемных дефектов приводит к снижению плотности кристалла и его прочности, несмотря на то, что состав вещества не меняется.

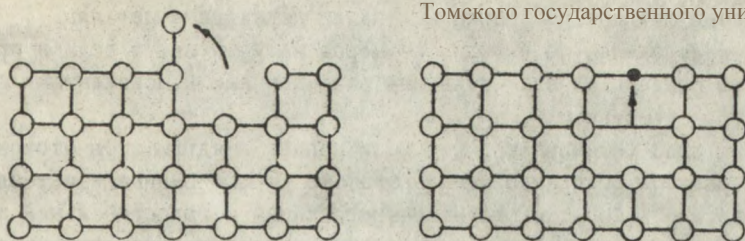


Рис. 3.4 Образование дефекта по Шоттки

Образование дефектов по Шоттки для кристалла АВ может быть пред-
ставлено

$$A_A + B_B + V_i + V_{SA} + V_{SB} = (1-x)A_A + (1-y)B_B + xV_A + yV_B + V_i + xA_S + yB_S.$$

Учитывая, что попавшие на поверхность структурные элементы физи-
чески неразличимы с теми, которые составляли исходную поверхность,
можно записать

$$A_A + B_B + V_i \rightarrow xV_A + yV_B + V_i + (1-x)A_A + (1-y)B_B.$$

Если дефекты по Шоттки в соединении, например АВ, образуются в одной
подрешетке

$$0 = V_A ; \quad 0 = V_B,$$

то нарушается стехиометрический состав соединения и образуются сое-
динения переменного состава. /Структуру идеального кристалла для
краткости записи иногда обозначают через ноль ./

Кроме структур смещения и разрыхления точечные дефекты могут об-
разовывать структуры деления, замещения, внедрения. Структурами внед-
рения являются твердые растворы внедрения

$$A_A + B_B + V_i = A_A + B_B + (1-x)V_i + xC_i.$$

Это уравнение показывает, что чужеродные структурные элементы приме-
си C_i размещены в междоузлиях.

Внедренные структурные элементы малых размеров не вызывают сущест-
венных изменений параметров решетки, однако могут значительно влиять
на свойства кристалла.

Твердые растворы внедрения образуют компоненты с малым радиусом.
Это, как правило, водород, азот, бор, углерод. Особенно склонны к

образованию твердых растворов внедрения переходные металлы.

Внедрение элементов больших размеров затруднено, а если и происходит, то связано со значительными разрушениями и искажениями основного остова решетки.

Хеггом было установлено, что если радиус внедряющихся атомов меньше 0,59 радиуса основного компонента, то первые занимают октаэдрические пустоты в кубической гранецентрированной и гексагональной плотных упаковках. В тетраэдрических пустотах располагаются компоненты с радиусом, составляющим 0,41 $\sqrt{r}$ основного компонента.

Следует отметить, что размерный фактор не всегда является однозначным критерием, законы образования твердых растворов в действительности более сложные.

Если чужеродные структурные элементы располагаются в регулярных узлах основного остова, то возникают структуры замещения. Их еще называют твердыми растворами замещения. Твердые растворы характеризуются кристаллической решеткой одного из компонентов вещества, независимо от того два или более компонентов образуют твердый раствор.

Для образования твердых растворов замещения необходимо иметь близкие значения радиусов разного рода структурных элементов и одинаковые кристаллические решетки. Желательно, чтобы компоненты твердого раствора имели одинаковое электронное строение и близко располагались в периодической системе. При соблюдении этих условий образуются неограниченные твердые растворы, например, золота и серебра, кремния и германия.

Различие радиусов до 15% по Юм - Розери приводит к образованию ограниченных твердых растворов, например, к образованию твердого раствора цинка и кадмия в меди.

Возникновение структур деления, например, в соединении металла с неметаллом, связано с несоответствием соотношения числа узлов в подрешетках металла и неметалла и числом их структурных элементов в формуле соединения. В качестве примера можно взять любой полуторный оксид M_2O_3 , в котором на три атома кислорода приходится всего два атома металла. В оксиде алюминия атомы кислорода образуют гранецентрированную кубическую упаковку, в ней атомы алюминия располагаются в октаэдрических пустотах и образуют свою решетку типа $NaCl$. Учитывая, что количество октаэдрических пустот в гранецентрированном кубе соответствует числу занятых кислородом узлов - 4, то одна треть таких пустот будет незанятой.

Рассматривая дефекты, еще раз отметим, что они способствуют отклонению кристаллов от идеальности, а соединений от стехиометрии,

тем самым образуются соединения нестехиометрического состава и объясняется существование фаз переменного состава.

В общем случае твердое химическое соединение может иметь как постоянный, так и переменный состав.

Нестехиометрические соединения представляют собой химически индивидуальные вещества и характеризуются нецелочисленными значениями малых чисел, представляющих отношение количества разнородных атомов.

Химические соединения характеризуются тем, что имеют кристаллическую решетку, отличную от решеток компонентов, образующих соединение. Химическое соединение возникает, если свойства его образующих компонентов существенно отличаются. Такими свойствами могут быть радиусы ионов или атомов, электроотрицательность. По этой причине, например, металлы первой группы и галогены образуют химические соединения.

В.Ф.Ормонт в 1936 г. дал определение химического соединения как сложного вещества, существующего в виде

1. Фаз постоянного состава;
2. Дальтоновских точек в фазах переменного состава;
3. Фаз переменного состава, не имеющих дальтоновских точек, но свойства и строение которых скачком отличаются от исходных простых веществ.

Из определения следует, что не все химические соединения обязательно имеют постоянный состав и не все фазы переменного состава следует считать химическими соединениями.

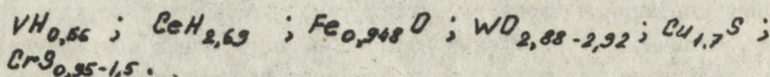
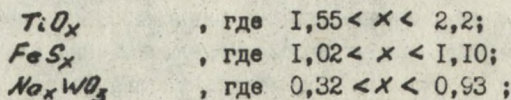
Неоценимый вклад в изучение фаз переменного состава внес русский ученый, основатель физико-химического анализа академик Н.С.Курнаков. Он впервые объяснил переменный состав дальтонидных фаз как результат образования твердых растворов на базе химического соединения. Н.С.Курнаков определил место дальтоновской точки на диаграмме состояния, где она соответствует либо минимуму, либо максимуму значений свойства и определяется, как правило, целочисленными индексами.

Если область гомогенности простирается вправо и влево от дальтоновской точки, то фазу называют дальтонидной переменного состава и рассматривают по Курнакову как твердый раствор. Если основная фаза в соединении переменного состава лежит за пределами области гомогенности, то по Ормонту ее называют бертоллидной, или бертоллидом Курнакова.

Соединения переменного состава широко представлены среди многих классов веществ, например, оксидов, нитридов, гидридов, сульфидов, карбидов, комплексных соединений и других. Суммарный электрический заряд в нестехиометрических соединениях равен нулю.

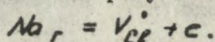
Границы состава нестехиометрических соединений количественно оценивают по степени нестехиометричности X .

Примерами нестехиометрических соединений могут служить следующие вещества:



Следует различать следующие типы соединений переменного состава в зависимости от условий получения.

1. Избыток металла, например NaCl_{1-x} , где $0 < x < 1$. Эти соединения получают при обработке соли в парах натрия, формирование соединений осуществляется в результате следующей квазихимической реакции:



/Обоснование реакции будет дано ниже ./

Анионные вакансии, имея положительный эффективный заряд за счет кулоновских сил, могут захватывать электроны, создавая так называемые F^- -центры окраски.

Избыток металла за счет внедрения катионов в междоузлия. Например, в Zn_{1+x}O в междоузлии находится катион Zn^{2+} , около которого локализуются электроны.

2. Избыток неметалла. Анионы благодаря своим большим размерам могут находиться только в узлах решетки. Их избыток компенсируется катионными вакансиями.

Катионные вакансии имеют отрицательный эффективный заряд и способны притягивать положительные заряды, например дырки.

Дырка, захваченная катионной вакансией, создает так называемый V^- -центр, который вызывает появление катионов с большей степенью окисления. Например, в соединении Cu_{1-x}O появляются ионы Cu^{2+} и располагаются в непосредственной близости от катионных вакансий. В соединении Fe_{1-x}O около катионных вакансий появляются ионы Fe^{3+} .

3.5. Квазихимические реакции дефектов

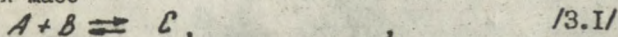
Точечные дефекты могут взаимодействовать между собой и с регулярными частицами остова, при этом образуются целые агрегаты дефектов.

Реакции с участием дефектов получили название квазихимических в связи с тем, что в реакциях участвуют квазичастицы /условные, например, вакансии/.

При написании квазихимических реакций пользуются определенными принципами. Основные из них: принцип действующих масс, принцип постоянства отношения количеств разнородных узлов, электронейтральности.

Рассмотрение принципов, а не законов, связано с тем, что в квазихимических реакциях учитывают лишь концентрацию тех частиц и квазичастиц, которые выступают как дефекты, и не принимаются во внимание все остальные компоненты, несмотря на их участие в реакции.

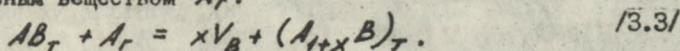
Принцип действующих масс. Этот принцип записывается аналогично закону действующих масс



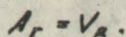
где константу равновесия реакции можно записать

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}. \quad /3.2/$$

Теперь рассмотрим взаимодействие кристаллического соединения AB_T с газообразным веществом A_r :



В данном случае V_B — это вакансии в подрешетке компонента B , так как частицы вещества A_r , конденсируясь, занимают регулярные узлы в катионной подрешетке. Частицы вещества A , сконденсировавшись, больше не отличаются от таких же частиц в катионной подрешетке основного кристалла, поэтому их в реакции можно не учитывать. В таком случае уравнение /3.3/ можно записать



Константа равновесия для реакции /3.3/ запишется

$$K = \frac{X_{V_B}}{P_A}, \quad /3.4/$$

где P_A — давление компонента A ;

X_{V_B} — концентрация вакансий в равновесных условиях.

Принцип постоянства отношения количеств разнородных узлов. Этот принцип является одним из вариантов формулировки закона кратных отношений и относится не к реальным атомам, а к мыслимым узлам кристалла.

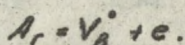
Запишем формулировку принципа, как ее дает проф. П. В. Ковтуненко: "Отношение числа кристаллографических узлов разного сорта в решетке данного соединения всегда постоянно, независимо от действительного состава вещества".

Основываясь на этом принципе, можно дать понятие "нестехиометрического кристалла". Проф. Ю. Д. Третьяков предлагает нестехиометрическими называть кристаллы, у которых отношение числа разнородных атомов

не равно отношению числа кристаллографических узлов разного сорта.

Принцип электронейтральности. Формулировка этого принципа аналогична закону электронейтральности и может быть записана: сумма всех положительных эффективных зарядов равна сумме отрицательных. Здесь нам нужно обратить внимание на введенное ранее понятие эффективный заряд и не забывать его определять и записывать в квазихимической реакции.

Например, если идет конденсация вещества A и последующая его диссоциация $A \rightarrow A^+ + e^-$, то на основании рассмотренных принципов следует записать реакцию



В этом уравнении вакансия в подрешетке B имеет положительный эффективный заряд, поэтому принцип электронейтральности соблюдается.

Учитывая "полноправность" квазичастиц в кристалле Креггер ввел понятие "эффективный химический потенциал" $\mu_{\text{эф}}$.

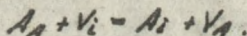
Значение $\mu_{\text{эф}}$ отличается от общепринятого

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_2, \dots, p, T}$, на величину, учитываемую вклад дефектов в энергию Гиббса

$$\mu_{\text{эф}} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_{VA}} \right)_{x_{AA}, x_{AB}, x_{VB}, p, T}.$$

Теперь рассмотрим применимость метода квазихимических реакций на конкретных примерах.

Пусть в кристалле создаются дефекты по Френкелю, запишем исходную квазихимическую реакцию



Обозначим через N число узлов в решетке A ;

N_i - число междоузлий в кристалле;

n_v - число вакансий в результате ухода атома в междоузлия;

n_i - число структурных элементов, перешедших в междоузлия.

Тогда

$N - n_v$ - число частиц, оставшихся в узлах;

$N_i - n_i$ - число незанятых междоузлий.

В условиях равновесия

$$\begin{array}{ccccccc} N - n_v & + & N_i - n_i & = & n_i & + & n_v \\ \text{число частиц, оставшихся} & & \text{число свободных} & & \text{число струк-} & & \text{число} \\ \text{в узлах} & & \text{междоузлий} & & \text{турных эле-} & & \text{вакан-} \\ & & & & \text{ментов в меж-} & & \text{сий} \\ & & & & \text{дузлиях} & & \end{array}$$

Согласно принципу действия масс запишем константу Френкеля

$$K_{\varphi} = \frac{n_i \cdot n_v}{(N - n_v) \cdot (N_i - n_i)}$$

Если кристалл близок к идеальному, то $N \gg n_v$, $n_i = n_v = n_{\varphi}$, и $N_i \gg n_i$. Следовательно, $n_{\varphi}^2 = N \cdot N_i K_{\varphi}$. /3.5/

Если через E_i обозначим энергию перемещения структурного элемента в междоузлие, то для изохорного процесса K_{φ} запишется

$$K_{\varphi} = e^{-E_i/kT}, \quad /3.6/$$

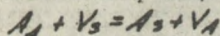
где k - постоянная Больцмана;
 T - абсолютная температура.

После подстановки уравнения /3.6/ в /3.5/ получим

$$n_{\varphi} = \sqrt{N \cdot N_i} e^{-E_i/2kT}.$$

Полученное выражение показывает, что концентрация структурных элементов остова в междоузлиях, равная концентрации вакансий, экспоненциально зависит от температуры воздействия на кристалл.

Аналогичными рассуждениями можно найти концентрацию дефектов по Шоттки. Для квазихимической реакции



она составляет

$$n_w = N e^{-E_0/kT}.$$

Подобные выражения для концентрации дефектов можно найти методом статистической термодинамики, однако аппарат этого метода значительно сложнее. Поэтому предпочтение в большинстве случаев отдают методу квазихимических аналогий.

3.6. Свойства веществ, обусловленные дефектами

Установление корреляционных зависимостей между энергетическими характеристиками дефектов и рядом других хорошо изученных свойств вещества представляет несомненный интерес.

Если теоретическое описание таких корреляций затруднено, то эмпирический подход позволяет получать подобные корреляционные зависимости.

Образование вакансий, например, находится в прямой зависимости от прочности связи между структурными элементами твердого вещества, т.е. от его стабильности. Предположим, что образуется вакансия по Шоттки, значит структурному элементу необходимо разорвать химическую связь

с соседями. Поэтому можно ожидать, что энтальпия образования дефектов растет с увеличением энтальпии образования соединений.

Дефекты оказывают влияние на термодинамические свойства веществ.

Покажем некоторые эмпирические зависимости, иллюстрирующие такую взаимосвязь. На рис. 3.5, 3.6 приведены корреляционные зависимости теплоты образования дефектов и термодинамических свойств некоторых окислов и галогенидов, в данном случае от энергии атомизации галогенида и энергии атомизации E_{at} , рассчитанной на грамм-атом кислорода.

Корреляционная зависимость для галогенидов энтальпии образования однозарядных катионных вакансий от энергии атомизации носит линейный характер.

Энергетические закономерности для окислов металлов основных подгрупп, переходных 4f и 5f металлов, приведенные на рис. 3.6, описываются уравнением

$$\Delta H_{V_o..} = 2 \left(\frac{E_{at}}{8} - 167 \right),$$

где $\frac{E_{at}}{8}$ - это энергия атомизации, отнесенная к одному грамм-атому кислорода и характеризующая среднюю прочность связи в окисле;

$\Delta H_{V_o..}$ - энергия удаления одного моля кислорода из равновесных узлов или образование двухзарядных кислородных вакансий.

Для различных окислов одного и того же металла наблюдается уменьшение энергии образования катионных вакансий ΔH_{V_M} и увеличение $\Delta H_{V_o..}$ при уменьшении отношения кислорода к металлу.

С дефектами кристаллической решетки связан целый ряд физических свойств веществ - это полупроводимость и тип проводимости полупроводников, фотопроводимость, фотовольтаический эффект, термоэлектрические, магнитные и некоторые квантовые эффекты.

В нестехиометрических структурах с анионными вакансиями $NaCl, KBr$ и избытком катионов ZnO, CdO имеются свободные электроны, которые приводят к образованию полупроводников n -типа / *negative* - отрицательный/.

В структурах с катионными вакансиями FeO, CoO, Cu_2O, CuI и с избытком анионов / $4O_2$ / возникает дырочная проводимость p -типа / *positive* - положительный/.

Введение в полупроводник чужеродных примесей может даже изменить тип проводимости. Предположим, что германий и кремний являются полупроводниками с собственным типом проводимости, то добавление к ним элементов пятой группы / P, As / приводит к преобладанию электронного типа проводимости, а введение примесей третьей группы / B, Al / приводит к преобладанию дырочного типа проводимости.

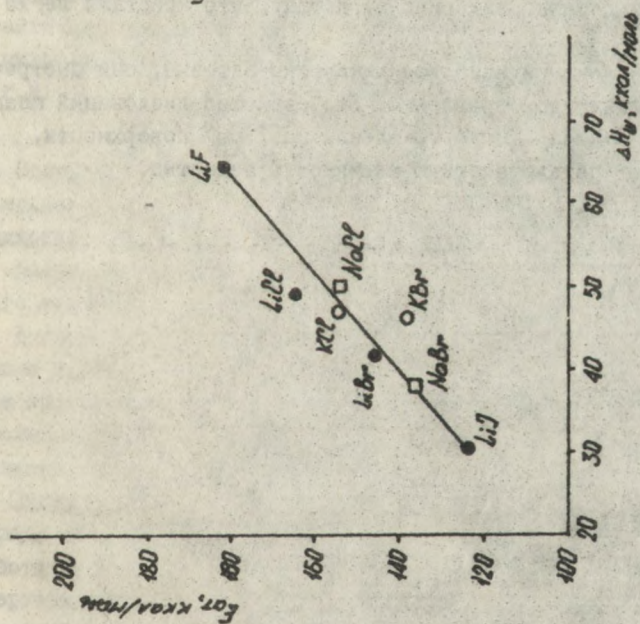


Рис. 3.5. Зависимость энthalпии образования дефектов по Шоттки ($\Delta H_{\text{ш}}$) от энергии атомизации галогенида

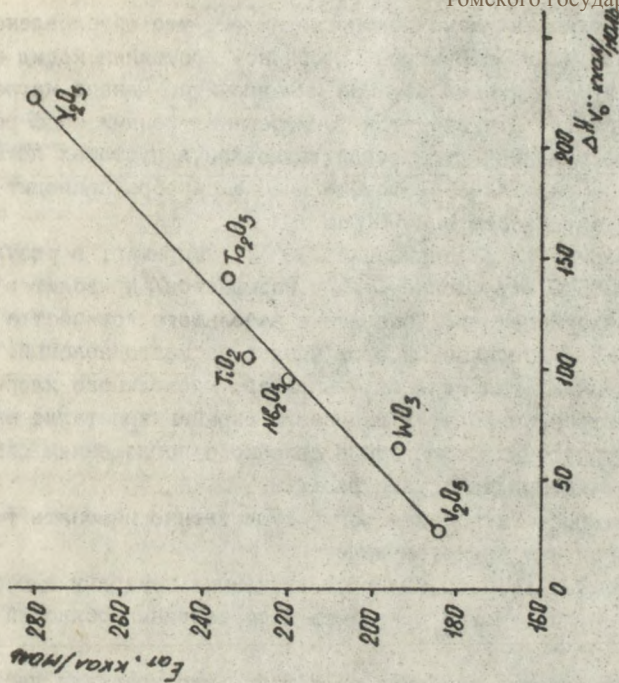


Рис. 3.6. Зависимость энthalпии образования оксидов от энергии атомизации кислорода ($\Delta H_{\text{окс}}$) от энергии атомизации кислорода

Иодид серебра является также полупроводником, что обусловлено в основном мобильностью его структуры. В обычном состоянии иодид серебра имеет структуру цинковой обманки или вюрцита. Однако нагревание его от 143 до 146°C приводит к формированию ионами иода решетки с объемно центрированной кубической упаковкой, в пустотах которой находятся ионы серебра. Такое состояние иодида серебра приводит к возрастанию его проводимости в 4000 раз.

Наличие нестехиометрии в соединении ZnS , например, в результате нагревания до 900°C /отношение Zn/S повышается/, приводит к появлению голубой флуоресценции. Добавление небольшого количества примеси /до 0,1% CuS / испускаемый свет меняет на желто-зеленый.

Наличие в кристаллах галогенидов, например, прозрачного хлорида натрия F^- - центров, приводит к изменению окраски кристалла на розовый, синий, пурпурный. Это явление связано с поглощением света электронами, захваченными дефектами решетки.

Дислокации и макродефекты также могут существенно изменять термодинамические и магнитные свойства веществ.

Линейные и объемные дефекты являются активными центрами адсорбции, стока примесей, что может приводить к образованию областей новой фазы.

Наличие краевых дислокаций приводит к тому, что кристалл легко разламывается.

Места выхода дислокаций наиболее химически активны, они быстрее проявляются при химическом травлении. Это свойство дислокаций позволяет выявлять их по числу фигур травления на 1 см^2 поверхности.

Дефекты повышают каталитическую активность вещества.

4. ПОВЕРХНОСТЬ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ

Поверхность является неотъемлемой частью реального кристалла. Особенно существенно влияние поверхности на свойства твердых веществ, их реакционную способность, что связано с наличием дефектного поверхностного и приповерхностного слоев вещества. Наличие поверхности обусловлено конечными размерами кристаллов и представляет дефект структуры остова в результате нарушения взаимосвязей между структурными элементами.

Изучение физико-химических свойств поверхности твердого тела является в настоящее время актуальным научным направлением. С помощью тонких современных методов исследования поверхности были получены результаты, свидетельствующие о существенной разнице энергетического спектра поверхности и самого кристалла. Проявление многих химических и электрофизических свойств твердых тел начинается с поверхности, ее контакта с реагирующей средой. И поэтому не случайно такое пристальное внимание исследователей к поверхности. Примером тому служит изучение всем давно известного явления катализа твердыми телами. Изучение поверхности, поверхностных состояний и поверхностных соединений в конечном счете связано с важнейшими практическими приложениями, число которых непрерывно увеличивается в микроэлектронике, эмиссионной электронике, оптике тонких пленок и т.д.

4.1. Идеальная и реальная поверхность

Поверхность в простом понимании - это граница раздела фаз: твердое-твердое, твердое-жидкость, жидкость-жидкость, твердое-газ, жидкость-газ.

Какие же основные факторы определяют свойства поверхности твердого тела?

В первую очередь она несет свойства самого твердого тела. Но, кроме того, велика вероятность возникновения на поверхности дефектов из-за контакта с окружающей средой. Даже в случае идеального беспримесного кристалла образование поверхности приводит к возникновению системы поверхностных электронных состояний.

Поверхностные состояния - это центры локализации носителей заряда на поверхности. Поверхностным состояниям была посвящена работа И.Е. Тамма (1932 г.), в которой впервые показано различие энергетических спектров электронов в бесконечном и ограниченном поверхностно кристаллах. Образование поверхности приво-

дит к нарушению хода потенциала кристалла. Вследствие этого появляются в запрещенной зоне новые разрешенные энергетические состояния электронов. Эти состояния получили название таммовских состояний.

Таммовские состояния - это поверхностные состояния, возникающие вследствие нарушения периодичности кристалла при образовании поверхности.

Уровни Тамма находятся выше и ниже энергетических уровней соответствующей зоны бесконечно большого кристалла. Их количество определяется количеством атомов, образующих поверхность, т.е. величиной порядка 10^5 на см^2 . Поэтому уровни Тамма сливаются в квазинепрерывные зоны поверхностных состояний /рис. 4.1/.

Среди таммовских различают несколько видов поверхностных состояний. Очень своеобразные поверхностные состояния называются по имени открывшего их исследователя Шокли. Это квантово-механическое отображение свободных валентностей.

При квантово-механическом рассмотрении взаимодействия в цепочке атомов Шокли установил, что обрыв межатомной связи приводит к появлению в запрещенном промежутке между валентной зоной и зоной проводимости двух локальных уровней. Подобные состояния могут появляться при разрыве ковалентных связей на поверхности кристаллов германия, кремния, алмаза.

Так, при расколе кристалла алмаза по плоскости $\{111\}$ часть атомов, оказавшись на поверхности, теряли своих соседей и одна из тетраэдрических sp^3 -орбиталей каждого из этих атомов становится свободной валентностью. Три остальные орбитали при этом по-прежнему принадлежат всему кристаллу /рис. 4.2/. Свободные валентности направлены под прямым углом к поверхности кристалла. Каждая свободная орбиталь представляет собой поверхностное состояние Шокли, которое появляется в запрещенной зоне /рис. 4.3 /. Когда на поверхности имеется большое количество свободных орбиталей, то они образуют квазинепрерывную зону поверхностных состояний.

Однако если свободные валентности образуются на поверхности алмаза и алмазоподобных твердых тел, например кремния и германия, то они сразу же вступают во взаимодействие друг с другом. В результате взаимодействия поверхностные состояния Шокли исчезают тем легче, чем слабее межатомные связи и подвижнее атомы. При этом поверхность в большей или меньшей мере перестраивается.

Таким образом, при образовании даже атомарно-чистой поверхности происходит перегруппировка поверхностных атомов, вызванная взаимным насыщением свободных валентных связей поверхностных атомов

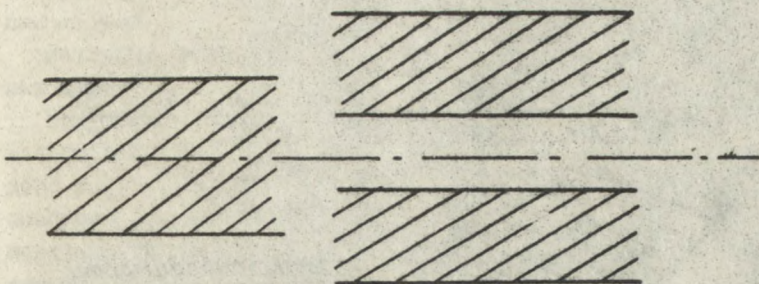


Рис. 4.1. Зоны поверхностных состояний Тамма

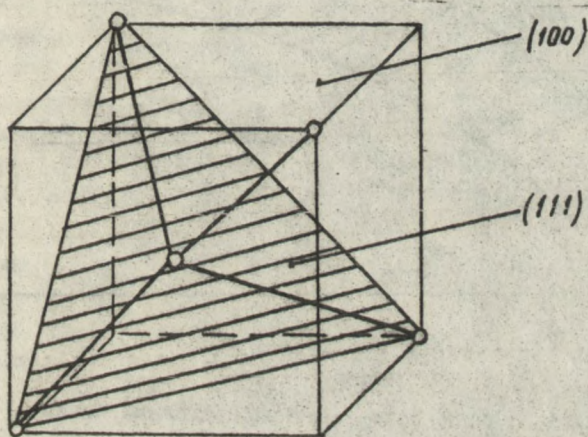


Рис. 4.2. Образование свободных валентностей при расколе алмаза по плоскости $\langle 111 \rangle$

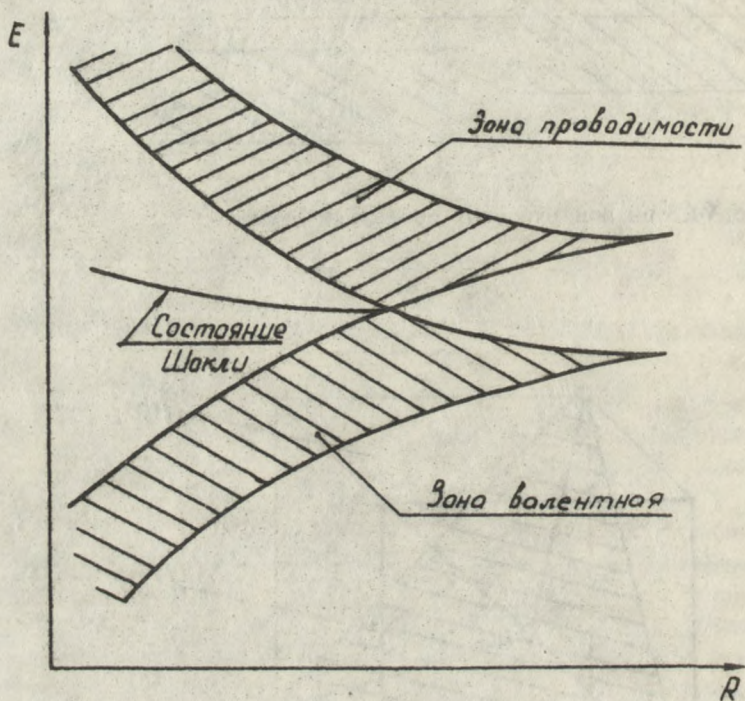


Рис. 4.3. Зоны поверхностных состояний Шокли

кристалла, т.е. происходит перестройка поверхностной структуры. На поверхности возникают домены, обладающие сверхструктурой с другой симметрией и другими размерами кристаллической ячейки.

Реальные кристаллы отличаются от идеальных наличием всевозможных дефектов.

Получение атомарно чистой поверхности — очень трудная и кропотливая работа. И в зависимости от условий выращивания кристалла твердого тела, скола по определенным поверхностям и т.д. получаются поверхности, имеющие не только домены, но и ступеньки, выходы на поверхность дислокаций, вакансий и других дефектов. И, естественно, энергетический спектр поверхности усложняется, в запрещенной зоне появляется дополнительная система электронных поверхностных состояний и изменяется спектр существующих тамбовских и шоклиевских состояний. Эта группа состояний, параметры которых в значительной мере определяются предисторией получения и обработки поверхности, называются биогрфическими состояниями.

Кроме того, при контакте поверхности с окружающей средой химически активные поверхностные состояния взаимодействуют с веществом и появляются состояния, созданные адсорбированными атомами и молекулами. В 1947 г. Волькенштейн доказал в рамках метода МО появление локальных уровней в запрещенной зоне при адсорбции одновалентных атомов на поверхности ионного кристалла.

В обычных условиях поверхность твердого тела покрыта тонкой окисной пленкой. Такую поверхность принято называть реальной поверхностью. В случае реальной поверхности мы имеем дело с гетеропереходом, в котором следует говорить не о двумерном распределении поверхностных состояний, а о трехмерном его распределении в конечном слое, включающем границу раздела. Сохранение за этими состояниями названия "поверхностные" чисто условное.

4.2. Поверхностная свободная энергия и поверхностное натяжение твердых тел

Каждая поверхность твердого тела характеризуется поверхностной свободной энергией и поверхностным натяжением.

1. Поверхностная свободная энергия является скалярной величиной и представляет собой количество энергии, требующееся для получения единицы новой поверхности.

2. Поверхностное натяжение выражает силу, необходимую для расширения поверхности.

В жидкости упорядоченность расположения имеет лишь ближний

порядок, поэтому, когда жидкость подвергается действию усилий сдвига, напряжения, возрастающие в ней, снимаются местной перегруппировкой атомов или молекул. С другой стороны, сила, вызывающая сдвиг, уменьшается при снижении скорости деформации, в пределе она равна нулю. Следовательно, условия равновесия жидкости, подверженной действию поверхностных сил, могут быть четко установлены. Таким образом, величина поверхностной свободной энергии и поверхностного натяжения равны друг другу.

В твердом теле напряжения могут быть сняты за счет смещения составляющих структурных элементов, их перемещений под действием критических напряжений сдвига. Кроме того, реальные твердые тела характеризуются наличием дислокаций, которые не находятся в тепловом равновесии и, перемещаясь, могут быть причиной сдвига. Изменение энергии, обусловленное поверхностными силами, поэтому учитывается двумя членами, один из которых связан с изменением поверхностной энергии, другой - с изменением энергии дислокаций.

Условием равновесия, при котором значение поверхностной свободной энергии минимально, является минимум величины интеграла поверхностной свободной энергии по поверхности.

Для жидкости это достигается, когда поверхность имеет сферическую форму. А у твердых тел поверхностная свободная энергия зависит от типа граней кристалла и она минимальна для полиэдра с плоскими гранями и острыми ребрами. Поверхностное напряжение приводит к расширению всей массы твердого тела и к небольшим напряжениям сдвига в углах и у ребер.

Поверхностная энергия с теоретической точки зрения отождествляется с изменением потенциальной энергии при раскалывании кристаллов вдоль определенной кристаллографической плоскости и удалении двух частей на бесконечное расстояние друг от друга /вычисление поверхностной энергии обосновано только для ОК/. Поверхностная энергия рассчитывается косвенным путем.

При расчете поверхностной энергии учитываются силы, зависящие от расстояния между ядрами, с поправкой на лондоновские дисперсные силы /взаимодействие атома с его соседями складывается из взаимодействия отдельных пар/. Так, величина поверхностной энергии на единицу поверхности при ОК составляет для кристаллов галогенов щелочных металлов NaF - 171 эрг/см²; NaCl - 155 эрг/см²; NaI - 132 эрг/см².

Полная энергия для металлов не может быть получена суммированием взаимодействий атомов из-за отсутствия аддитивности. Для них применяют квантово-механический метод. Простейшим является метод свободных электронов. Метод основывается на том, что валентные электроны не связаны со своими атомами, а свободны, имеют постоянную потенциальную энергию и ограничены бесконечно высоким энергетическим барьером в пределах рассматриваемого объема металла.

4.3. Поверхностные процессы и явления

Адсорбционные процессы

К классу поверхностных явлений относится адсорбция. Адсорбция всегда происходит на границе раздела двух фаз. В общем виде адсорбция представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое вещество называется адсорбатом. Адсорбент поглощает тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется удельной. Активная поверхность - это основная часть реальной поверхности с учетом выступов, дефектов, дислокаций, т.е. активных поверхностных состояний, на которой возможно "оседание" молекул. Так, активная поверхность даже у обработанной пластины кремния в несколько десятков раз превышает ее геометрическую поверхность.

Процесс адсорбции всегда сопровождается убылью поверхностной свободной энергии ΔF и энтропии ΔS , т.к. при этом происходит потеря молекулой некоторых ее степеней свободы. Поэтому из уравнения Гиббса

$$\Delta F = \Delta U_{\text{агс.}} - T \Delta S$$

следует, что $\Delta U_{\text{агс.}}$ тоже должна убывать.

При заполнении поверхности одним слоем молекул говорят о мономолекулярной адсорбции. Однако чаще всего при адсорбции образуется несколько слоев и тогда она называется полимолекулярной.

Различают два типа адсорбции - физическую, когда связь адсорбата с поверхностью осуществляется электростатическими кулоновскими, Ван-дер-Ваальсовыми силами, и химическую адсорбцию, когда ненасыщенность валентности атомов поверхности как бы компенсируется образованием химических связей с веществом соприкасающейся фазы. При хемосорбции возникает химическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом и даже может происходить обмен электронами. Физическая

и химическая адсорбция часто протекает в виде смешанного процесса и поэтому различить тип адсорбции весьма затруднительно. На пористых телах адсорбция осложняется капиллярной конденсацией.

При изучении адсорбции часто используют условия равновесия. Адсорбционное равновесие может быть выражено в виде изотерм, изобар или изостер. Наиболее удобной и распространенной формой исследования процессов адсорбции являются изотермы.

Различают несколько основных форм изотерм адсорбции /рис. 4.4/. Некоторые из них связаны с образованием полислоев /2/, другие — с капиллярной конденсацией /3/, и только первая изотерма обусловлена образованием на поверхности адсорбента монослоя адсорбированных молекул.

Силы притяжения /это дисперсионные силы, ориентационные, индукционные/ при адсорбции уравниваются силами отталкивания, возникающими в результате теплового движения молекул адсорбированного вещества и резко возрастающими на близких расстояниях.

На рис. 4.5 представлена зависимость между потенциальной энергией молекулы AB и расстоянием ее от поверхности, на которой происходит либо физическая адсорбция /кривая 1/, либо хемосорбция /кривая 2/. Из сравнения кривых следует, что теплота хемосорбции больше теплоты физической адсорбции и что при хемосорбции молекула подходит ближе к поверхности. Возможность процесса хемосорбции и изменение ее энергии по кривой 2 определяется способностью молекулы достичь энергии, отвечающей точке P . Для этого молекула должна обладать энергией большей, чем E /рис. 4.5/. Если молекула при приближении к поверхности преysит барьер, определяющийся величиной E , то она может попасть в поле действия химических сил притяжения и произойдет хемосорбция.

В теории адсорбции учет всех сил взаимодействия адсорбирующихся молекул с поверхностью и сил взаимодействия между адсорбирующимися молекулами является весьма сложной задачей, поэтому при выводе различных уравнений изотерм адсорбции вводят ряд основных положений.

1. Кинетическое. Условие равновесия в этом случае определяется равенством скоростей адсорбции и десорбции. Уравнение изотермы можно получить, приравнявая эти скорости.

2. Статистическое. Константа равновесия определяется отношением функций распределения свободных мест и молекул газовой фазы.

3. Термодинамическое. Это работа при перемещении бесконечно малого количества газа из объемной фазы к поверхности при постоянной

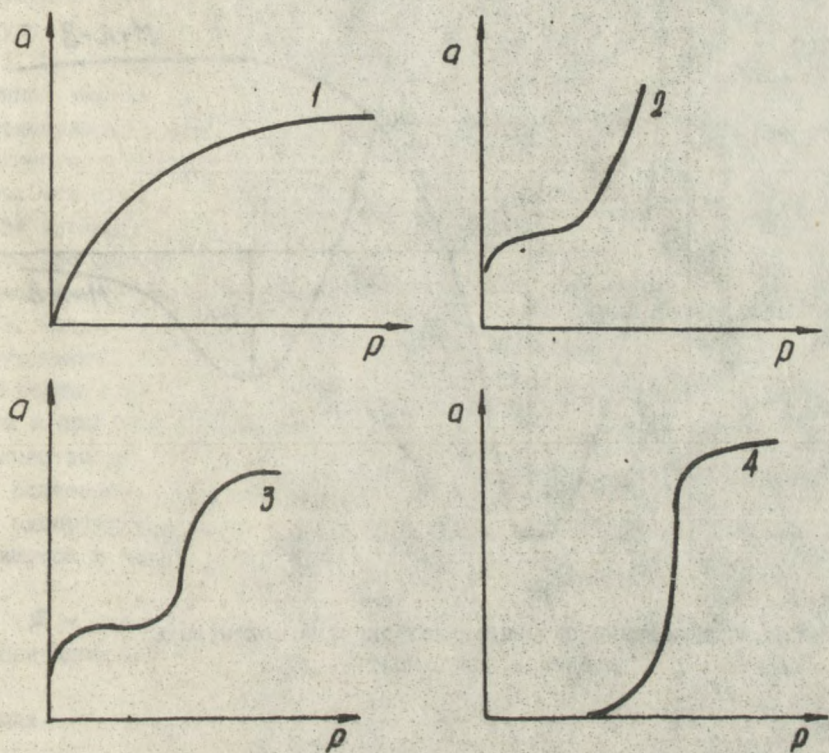


Рис. 4.4. Изоотермы адсорбции

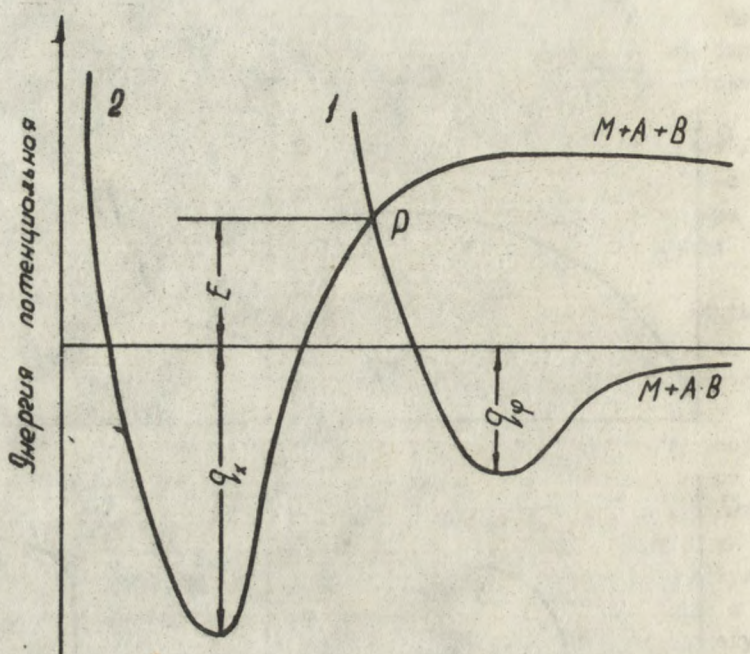


Рис. 4.5. Изменение потенциальной энергии молекулы в процессе приближения к поверхности

температуре.

Простейшие уравнения изотерм адсорбции. Мономолекулярная адсорбция Ленгмюра

Для вывода уравнения изотермы адсорбции Ленгмюр дал упрощенную модель адсорбента, предположив, что его поверхность состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать одну молекулу. В теории Ленгмюра введены три допущения.

1. На поверхности имеется ограниченное число независимых адсорбционных мест. Это означает, что концентрация адсорбата C_a в мономолекулярном слое может быть повышена только до некоторого определенного значения C_{at} . Независимость адсорбционных центров означает, что адсорбция молекулы на одном участке поверхности адсорбента не изменяет условий адсорбции на другом.

2. Все элементарные адсорбционные участки поверхности считаются одинаковыми. Это означает, что поверхность однородна.

3. Между адсорбированными молекулами какие-либо взаимодействия отсутствуют.

В общем случае при локализованной адсорбции на однородной поверхности и при отсутствии сил взаимодействия в адсорбированном слое количество вещества зависит от концентрации свободных поверхностных состояний. Если обозначить через θ долю поверхности, занятую адсорбирующимися молекулами, то скорости десорбции и адсорбции запишутся в виде

$$V_g = R_g \theta;$$

$$V_a = k_a (1 - \theta) \cdot P,$$

где P - давление.

При адсорбционном равновесии по положению I $V_a = V_g$:

$$k_g \theta = R_a (1 - \theta) \cdot P,$$

отсюда

$$\theta = \frac{k_a P}{k_g + k_a \cdot P}.$$

Обозначим через k константу равновесия, получим

$$K = \frac{k_a}{k_g}; \quad \theta = \frac{k \cdot P}{1 + kP}.$$

А так как

$$\theta = \frac{C_a \gamma_a}{C_{at} \gamma_{at}} = \frac{a}{a_m},$$

то

$$a = \frac{a_m k P}{1 + k P}.$$

Это уравнение называется изотермой Ленгмюра. Это уравнение локализованной адсорбции на однородной поверхности. Константа адсорбции-

онного равновесия k , так же как и константы равновесий различных реакций в газах и растворах, зависят от T . Константа связана со стандартным изменением свободной энергии уравнением изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta F^\circ = -RT \ln k.$$

Согласно уравнению Гиббса $\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ$, и тогда $-RT \ln k = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ$.

Потенцируя это уравнение, получим

$$k = e^{\Delta S^\circ/R} \cdot e^{-\Delta U^\circ/RT} = q \cdot e^{-\Delta U^\circ/RT},$$

где q - энтропийный множитель.

Адсорбция обычно сопровождается процессом выделения теплоты $Q_{\text{агс}}$. Выделяющуюся теплоту адсорбции принято считать положительной, т.е. теплота $Q_{\text{агс}} = \Delta U^\circ$ и

$$k = q e^{Q_{\text{агс}}/RT}.$$

Графический анализ изотермы Ленгмюра

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра можно выразить уравнением прямой, если записать ее в таком виде:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m k} + \frac{1}{a_m} \cdot P.$$

График зависимости $P/a = f(P)$ дает прямую линию. Экстраполяция прямой на ось ординат и определение угла наклона к оси абсцисс позволяют найти константы уравнения Ленгмюра a_m и k .

Величину a_m называют емкостью монослоя. Эта величина позволяет определить поверхность /удельную/ адсорбента по уравнению

$$S = a_m N \omega,$$

где N - число Авогадро. Величину ω находят из размеров адсорбирующейся молекулы.

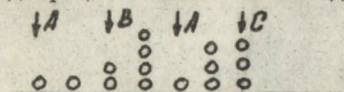
Теория адсорбции Ленгмюра, являясь логичной при анализе некоторых частных случаев, не отвечает реальному положению в своих основных допущениях.

Уравнение В Э Т

Выше отмечалось, что использование изотермы адсорбции Ленгмюра позволяет определить такую важную характеристику, как удельную поверхность. Однако на большинстве технических адсорбентов адсорбция не ограничивается одним слоем. Адсорбция из мономолекулярной переходит в полимолекулярную. Простейшее уравнение полимолекулярной

адсорбции было выведено Брунауэром, Эмметом и Теллером при следующих допущениях:

1. Поверхность принимается однородной.
2. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют по горизонтали.
3. Теплота адсорбции во всех слоях одинакова, кроме первого.



Ими было выведено уравнение

$$Q = \frac{a_m B \frac{P}{P_s}}{(1 - \frac{P}{P_s})(1 + B \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s})},$$

где B - отношение констант.

Нетрудно заметить, что если $P/P_s \ll 1$, а $B \gg 1$, то уравнение переходит в уравнение Ленгмюра.

Уравнение БЭТ содержит всего одну константу равновесия B и поэтому его удобно применять для определения емкости монослоя и вычисления истинной поверхности адсорбента.

В настоящее время это самый распространенный метод определения поверхности.

Адсорбция бывает следующих типов: моно- и полимолекулярная, физическая и хемосорбция. Эксперимент показывает, что во многих случаях хемосорбция является в той или иной мере необратимой. Изобара адсорбции обычно имеет вид, представленный на рис. 4.6. В области I идет физическая обратимая адсорбция. Как правило, это низкотемпературное поглощение. При дальнейшем повышении температуры начинается хемосорбция на участке 2, она необратима. После точки перегиба на кривой процесс переходит в область 3 - обратимая хемосорбция. Если проводить последующее охлаждение, то изменение величины адсорбции из области 3 переходит в область 4. Это означает, что часть молекул оказывается прочно связанной с поверхностью и не десорбируется.

До сих пор нет единой теории, в рамки которой укладывался бы накопленный к настоящему моменту экспериментальный материал. Основная причина несоответствия теории и эксперимента в первую очередь связана с резким различием между идеализированной моделью поверхности, для которой строится теория, и реальной поверхностью.

Существует несколько теорий и моделей, описывающих принцип и характер адсорбционных взаимодействий.

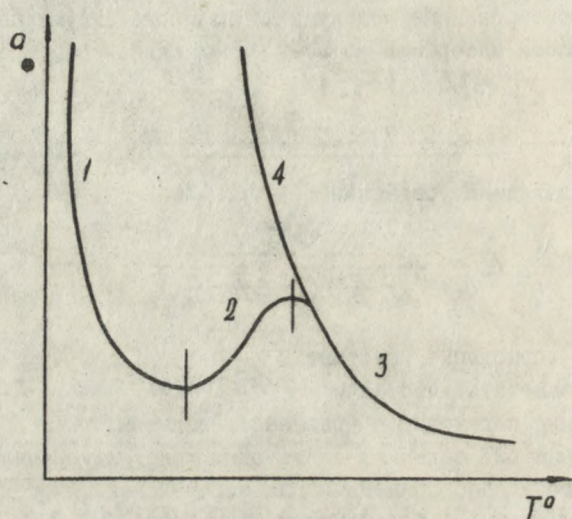


Рис. 4.6. Изаобары адсорбции

В электронной теории /модели Волькенштейна/ в качестве центров адсорбции рассматриваются свободные электроны и дырки. В приближении идеальной поверхности оправдывает себя модель Коутецкого и Томашека, в которой рассматривается взаимодействие адсорбированных молекул с локализованными состояниями Шокли и Тамма. Если хемосорбционная связь достаточно прочна, то такое состояние классифицируется как адсорбционное состояние Тамма, если, наоборот, связь слабая, то как адсорбионное состояние Шокли.

В рамках электронной теории Волькенштейна электронные переходы между заряженной и нейтральной формами хемосорбции трактуются как локализация и делокализация носителя заряда на адсорбированной частице. Локализация носителя на хемосорбированной частице приводит к упрочнению ее связи с поверхностью.

Адсорбированный атом может ионизироваться вследствие обмена заряда с твердым телом /например, система адсорбат-металл/.

Если высший энергетический уровень атома лежит выше свободного уровня в твердом теле, электрон может перейти к твердому телу. Адсорбированный атом зарядится положительно /рис. 4.7 /. Если же незаполненный энергетический уровень адсорбированного атома лежит ниже уровня Ферми твердого тела, электрон может перейти к атому, который превратится в отрицательно заряженный ион. Из рис. 4.7 видно, что переход электронов будет определяться соотношением энергии ионизации, сродства к электрону и работой выхода.

В связи с заряженным видом адсорбции Волькенштейн указывал на две причины необратимости хемосорбции.

1. С поверхности уходят сначала все нейтральные частицы и лишь позднее за какое-то время, определяемое разрядкой заряженной формы, уходят заряженные частицы. Если время разрядки заряженной формы достаточно велико, то за время опыта заряженная форма будет выступать как необратимая форма. Так называемая "кажущаяся" необратимая адсорбция.

2. Другая необратимость связана с реакцией хемосорбированных частиц с примесью, находящейся на поверхности. При этом образуется прочное химическое соединение. Такая необратимость называется "истинной".

Из рассмотренного можно заключить, что адсорбированные атомы в сущности включаются в квантово-механическую систему, т.е. образуют с атомами адсорбента единую электронно-ядерную систему. В процессе хемосорбции из исходного твердого соединения - адсорбента и адсорбируемого вещества, образуется новое твердое соедине-

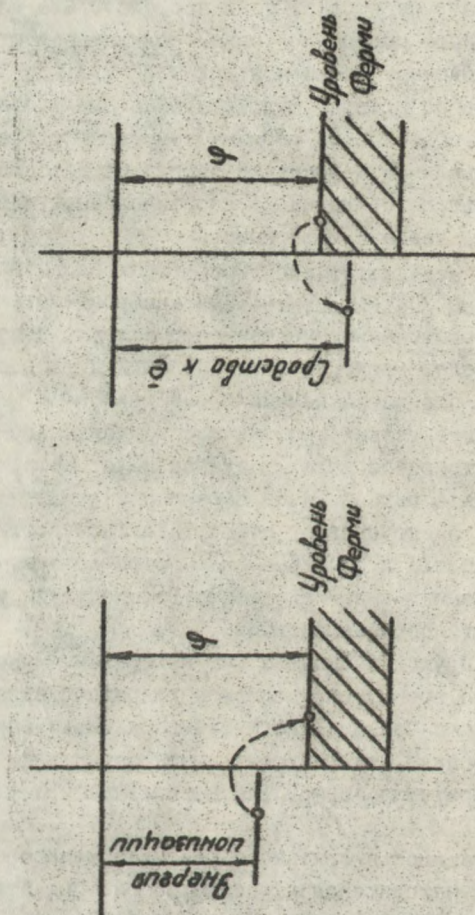


Рис. 4.7. Зонная диаграмма поверхностных состояний

ние - продукт хемосорбции. Это соединение имеет своеобразный характер. Есть реальные основания для выделения поверхностных химических соединений в отдельный класс твердых веществ.

Адсорбционные измерения и поверхностная энергия

Измерение поверхностной энергии является очень трудной задачей. В большинстве используются косвенные методы. Интерпретация таким образом полученных результатов часто вызывает сомнения.

Помощью в этом плане является определение дифференциальных теплот физической и химической адсорбции, но именно обратимых процессов.

при условии, что процесс обратим, теплота адсорбции может быть оценена из изотерм, полученных при различных температурах с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона, или она может быть измерена непосредственно с помощью изотермического или адиабатического калориметра.

Метод изотерм дает изотермическую теплоту, определяемую из выражения

$$G_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right),$$

причем дифференцирование ведется при постоянном адсорбируемом количестве.

Ценную информацию качественного характера несет зависимость теплоты адсорбции q от степени заполнения поверхности θ . Трудности использования энергетической характеристики поверхности адсорбента состоят в том, что невозможно отделить эффект неоднородности поверхности от

- 1/ эффекта бокового взаимодействия адсорбированных молекул;
- 2/ эффекта неоднородности, создаваемой в адсорбенте уже адсорбированными молекулами.

Ра змотрим представленную на рис.4.8 зависимость q от θ . Первоначально q падает, что приписывается наличию на поверхности мест с высоким адсорбционным потенциалом, т.е. у которых силы притяжения велики.

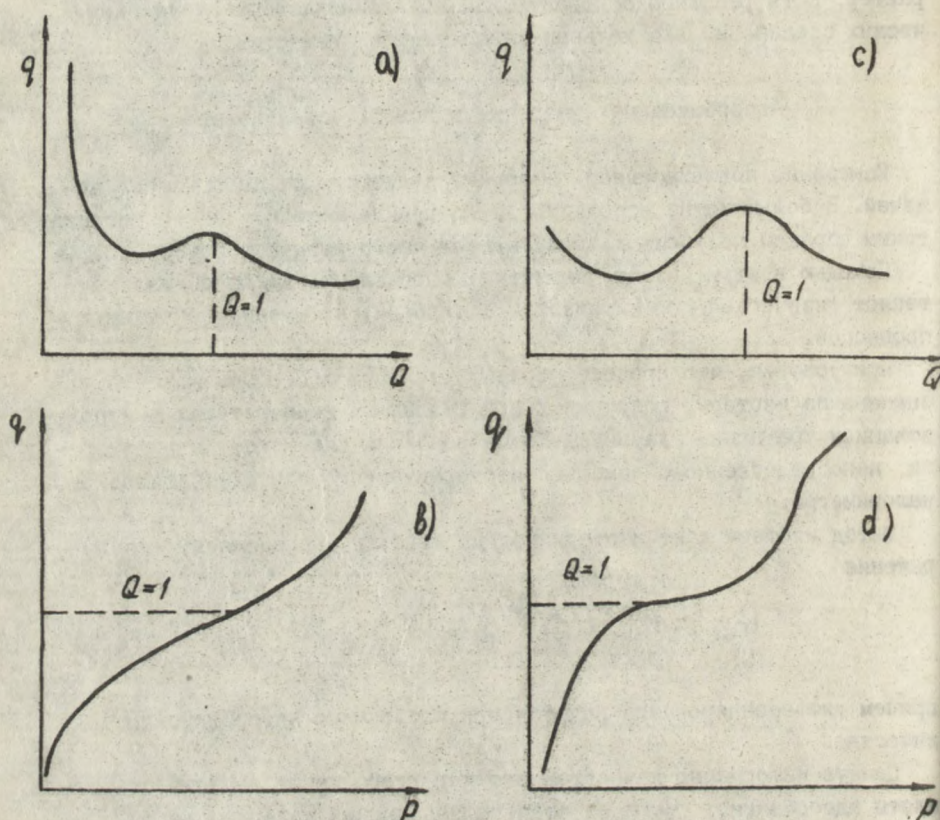


Рис. 4.8. Изменение теплот и величин адсорбции азота на графите при температуре: а), в) - 1000°C ;
с), д) - 2500°C

При малых значениях θ взаимодействие между адсорбируемыми молекулами незначительно, по мере увеличения θ большинство мест с высоким адсорбционным потенциалом оказывается занятым и оставшая незанятая поверхность приближается к однородной. Поэтому возрастание φ с максимумом при $\theta \rightarrow 1$ является следствием взаимного притяжения сближающихся адсорбированных молекул. Падение φ соответствует адсорбции главным образом во втором слое, где φ по порядку величины близка к теплоте конденсации адсорбата.

Как средство получения данных об изменении свободной энергии поверхности (см. рис. 4.8) графики имеют реальную ценность только при низких θ , т.е. когда они дают некоторые сведения о функции распределения мест поверхности. При этом существенно выбрать такую функцию распределения, математическое выражение которой находилось бы в соответствии с экспериментальными результатами.

Естественно, что форма изотермы должна зависеть от вида функции распределения; для экспоненциального распределения

$$N_f = C \cdot e^{-x/x_m}$$

где f - число мест со свободной энергией;
 C, x_m - константы.

Изотерма имеет форму

$$\theta = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{KT/x_m \cdot (1-rT)} \cdot C x_m,$$

где r, P_0 - константы.

Т.е. классическая изотерма Фрейндлиха

$$\theta = k P^{\text{const}}$$

Распределение Гаусса дает

$$\theta = \frac{A P^{1/n}}{k_z + P^{1/n}}$$

При исследовании процесса графитизации свойства сажа зависят не только от большой величины поверхности, но также от структурного фактора. Будучи нагретыми до 1000-2500°C, они меняют структуру, переходя из аморфного в кристаллическое состояние. Для таких процессов были получены изотермы и теплоты адсорбции различного типа.

Катализ, так же как адсорбция, относится к поверхностным явлениям. Изучением катализа занимаются уже давно, однако эта проблема химии остается открытой и в настоящее время. Одна из причин, из-за которой трудно выявить основные стадии катализа, в том, что применяемые обычно в практике катализаторы представляют собой поликристаллические порошки, а такие вещества очень неудобны для исследования.

1. На них, как правило, большое количество всевозможных конфигураций поверхности, граней кристалла, дислокаций и граней зерен, на которых накапливаются примеси и т.п.

2. Возможно, что в стандартных условиях проведения каталитической реакции активность катализатора обусловлена наличием перестроенной поверхности, содержащей примеси и т.д.

И вследствие этого природа явления будет выяснена только при исследовании точно контролируемых поверхностей, с установленной ориентацией кристалла, когда будет известна природа адсорбированных и перестроенных слоев, электронное состояние твердого тела и т.п. Пока такими способами можно контролировать далеко не все важные катализаторы, но для некоторых контроль возможен и это дает надежду на дальнейший успех. Одной из важных и интересных проблем является зависимость каталитической активности от природы /катализатора/ твердого тела.

Катализатор ускоряет реакцию не только за счет увеличения эффективной концентрации реагентов. Не менее важно, что на поверхности катализатора реакция протекает по другому, более быстрому пути. Способность проявлять каталитические свойства связывают с двумя свойствами твердого тела.

1. С геометрией расположения атомов на поверхности твердого тела катализатора.

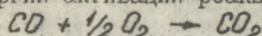
2. С электронными свойствами твердого тела.

Доказательством первого пункта является целый ряд известных каталитических реакций. Это, например, повышенная активность гексагональных решеток и гранецентрированных кубических решеток при гидрировании бензола. Считают, что такие структуры приводят к адсорбции молекул ароматических углеводородов преимущественно плоскостью /III/. Точно также каталитическая активность различных металлов в реакции гидрирования этилена закономерно связана с расположением атомов в их решетках. Однако часто геометрический фактор не является решающим и даже если он представляется важным, возможны и другие объяснения.

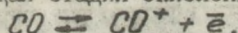
Примером влияния электронных свойств служит каталитическая активность металлов в реакции гидрирования этилена, которая возрастает с усилением d -характера связи с металлом.

При изучении этих каталитических реакций основное внимание обращают на повышенную плотность электронов в d -зоне по сравнению с s - и p -зонами. Это же свойство используется и для подтверждения образования химической связи хемосорбированных частиц с поверхностью.

Интересны каталитические свойства полупроводниковых соединений. Донорно-акцепторный характер взаимодействия адсорбированной частицы с полупроводниковой поверхностью стараются использовать для раскрытия природы активности. Если катализатор-полупроводник p -типа, то донор удаляет дырки из твердого тела, а акцептор добавляет их. Экспериментальным примером доказательства существования связи между каталитической активностью и состоянием полупроводника служат данные об энергии активации реакции



на NiO с добавками Cr_2O_3 или Li_2O . Энергия активации для этого процесса составляет 19 и 13 ккал/моль соответственно. При добавлении трехвалентных ионов $(Cr^{3+})NiO$ приобретает свойства полупроводника n -типа. А при введении одновалентных (Li^+) свойства полупроводника p -типа. Полупроводник p -типа, полученный при введении ионов Li^+ , служит лучшим катализатором, т.к. определяющая стадия окисления CO - стадия ионизации



Она быстрее протекает при более высокой концентрации дырок.

Следует обратить внимание на взаимосвязь важных поверхностных явлений - адсорбцию и катализ.

Адсорбция является первой стадией взаимодействия твердого тела со средой. Протекание физической или химической адсорбции определяется природой самой системы /т.е. природой адсорбата и адсорбента/. При хемосорбции происходит образование общей электронно-ядерной системы адсорбированной частицы твердого тела.

В гетерогенных системах адсорбция предшествует процессу катализа и химической реакции.

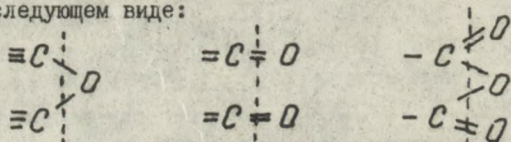
Для процессов катализа характерно взаимодействие электронных подсистем исходных веществ и поверхности катализатора. Катализатор изменяя энергетическое состояние исходных веществ, значительно облегчает процессы взаимодействия.

4.4. Поверхностные соединения

Соединения Шилова

Н.А.Шилов вместе со своими учениками, изучая динамическую сорбцию на активированном угле, исследовали твердые продукты окисления углерода. Ими было замечено, что в зависимости от условий взаимодействия с кислородом появляются "поверхностные" оксиды щелочного или кислотного характера, ведущие себя как химические соединения. Взаимодействие таких оксидов, называемых в честь ученого оксидами Шилова, с солями, щелочами и кислотами подчиняется закону эквивалентов. С водой они образуют гидраты кислотного или щелочного характера в зависимости от соотношения присутствующих, как правило, одновременно двух видов оксидов.

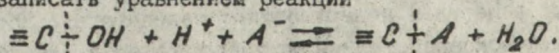
Соединения Шилова представляют собой своеобразные радикалы, прикрепленные к поверхности твердого тела с помощью определенного числа связей. Возникновение на поверхности угля оксидов можно представить в следующем виде:



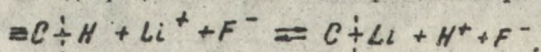
Область поверхностных химических реакций Н.А.Шилов рассматривал как промежуточную между молекулярной сорбцией и областью химической реакции. Поверхностные химические реакции, так же как и молекулярная адсорбция, не приводят к образованию новой фазы. Поверхностные атомы твердого тела, вступающие в поверхностную химическую реакцию, остаются связанными с другими атомами поверхностной решетки твердого тела. В связи с этим поверхностные соединения не могут быть определены как стехиометрически, так и в плане фазового состояния. Несмотря на это, поверхностные состояния обладают химическими свойствами, характерными обычным атомным соединениям. Среди них встречаются и оксиды, и кислоты, и основания.

Существование поверхностных соединений Шилова позволило объяснить ряд явлений поверхностными химическими реакциями.

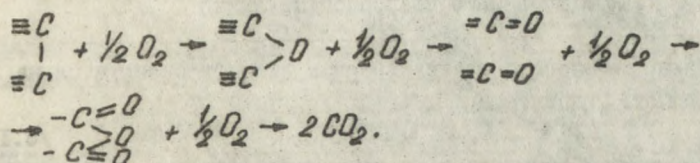
Процесс поглощения кислоты углем есть процесс нейтрализации, который можно записать уравнением реакции



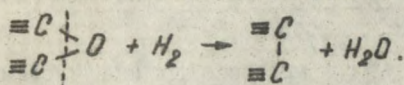
"Гидролитическая адсорбция" является поверхностной реакцией обмена



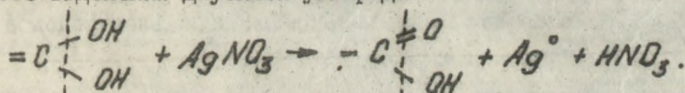
Кроме реакций нейтрализации и обмена поверхностные соединения могут участвовать в окислительно-восстановительных процессах. Согласно теории Шилова окисление угля протекает через ряд последовательных поверхностных реакций:



Примером окислительно-восстановительной реакции служит взаимодействие твердых оксидов углерода с водородом



В процессе химической реакции поверхностные соединения могут переходить из одной формы в другую. Наиболее ярко иллюстрирует это способность активированного угля восстанавливать ряд благородных металлов без выделения двуокиси углерода



Гидроксид Шилова переходит в кислоту Шилова.

Поверхностные соединения возникают тогда, когда энергия, сообщаемая извне, и энергия возникающей химической связи недостаточны для отрыва поверхностного атома от кристаллической решетки. С этим связано то, что при поверхностных превращениях выделяется большее количество тепла, чем при обычной гетерогенной реакции.

Температурная область существования поверхностных соединений невелика. При высоких значениях температуры поверхностные соединения могут превращаться в обычные продукты реакции.

Способность образовывать поверхностные соединения определяется прочностью межатомных связей в кристаллической решетке твердых тел. Силу атомного взаимодействия можно оценить по атомному объему, температуре плавления, плотности и т.д. Кроме углерода поверхностные соединения способны образовывать кремний, алюминий, а также переходные элементы UP, UШ, I, I₁ групп.

5. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

5.1. Основное уравнение квантовой механики

Описание электронного строения твердых веществ базируется на анализе уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad /5.1/$$

где ψ - волновая функция многоэлектронной системы, включающая в себя координаты электронов и ядер рассматриваемой системы;

$\hat{H}$ - оператор Гамильтона;

E - собственная энергия многоэлектронной системы.

Оператор Гамильтона $\hat{H}$ /или просто гамильтониан/ можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad /5.2/$$

где $\hat{T} = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$ - оператор кинетической энергии электронов;

$\hat{U} = \sum_{i=1}^N \hat{U}(r_i)$ - оператор потенциальной энергии электронов в поле ядер или атомных остовов;

$\hat{V} = \sum_{i,j} \frac{1}{|r_{ij}|}$ - оператор кулоновского взаимодействия электронов между собой.

Анализ уравнения/5.1/математически затруднен тем, что третье слагаемое уравнения/5.2/не коммутирует с первыми двумя, вследствие чего все три слагаемые не могут быть одновременно диагонализированы. Поэтому основным приближением, принимаемым в подавляющем большинстве расчетов, является одноэлектронное приближение, предложенное Хартри. Суть этого приближения основана на предпосылке, что действие на данный электрон всех остальных электронов можно аппроксимировать электростатическим воздействием их усредненной зарядовой плотности. Таким образом, все электронные состояния многоэлектронной системы можно выразить через все разрешенные состояния одного изолированного электрона, который движется во внешнем поле, созданном ядрами и усредненным зарядом всех остальных электронов.

Если рассматривать все величины в атомных единицах, в которых энергия измеряется в ридбергах, а за единицу расстояния принять радиус первой боровской орбиты атома водорода, то одноэлектронное уравнение для волновой функции будет иметь вид

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{W} + C, \quad /5.3/$$

где $\hat{W}$ - оператор кулоновской потенциальной энергии электрона /одноэлектронный потенциал/;
 C - некая постоянная /поправка к потенциальной энергии/.

Дальнейшее развитие этого приближения, сделанное Фоком, привело к использованию детерминантной волновой функции вида

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \psi_{\nu_1}(r_i), \psi_{\nu_2}(r_i), \dots, \psi_{\nu_N}(r_i) \}, \quad /5.4/$$

антисимметричной относительно перестановок любой пары электронов /принцип Паули/. Волновые функции ψ_{ν_h} являются одноэлектронными волновыми функциями и удовлетворяют уравнению

$$(\hat{T}_n + \hat{W}_n) \psi_{\nu_h}(r_i) = \epsilon_n \psi_{\nu_h}(r_i), \quad /5.5/$$

где ϵ_n - одноэлектронные энергии, определяемые необходимым набором квантовых чисел ν .

Кроме того, к оператору H_0 предъявляется требование максимальной приближенности к истинному гамильтониану $\hat{H}$, что приводит к условию оптимального выбора одноэлектронного потенциала $\hat{W}$ и постоянной C . С учетом этого требования задача определения энергетического спектра системы сводится к решению системы уравнений вида

$$\begin{aligned} (\hat{T}_m + \hat{W}_m) \psi_{\nu}(r_i) = & [-\nabla_m^2 + \hat{U}(r_i) + \sum_{\mu} n_{\mu} \int dr_j \psi_{\mu}^*(r_j) \psi_{\mu}(r_j) \frac{1}{r_{ij}}] \psi_{\nu}(r_i) - \\ & - [\sum_{\mu} n_{\mu} \int dr_j \psi_{\mu}^*(r_j) \psi_{\nu}(r_j) \frac{1}{r_{ij}}] \psi_{\nu}(r_i) = \epsilon_m \psi_{\nu}(r_i). \end{aligned} \quad /5.6/$$

Непосредственное решение уравнений Хартри-Фока/5.6/представляет в настоящее время исключительно трудную задачу, так как связано с огромным количеством итерационных процедур. Поэтому для большинства применяемых ныне расчетов используют дополнительные приближения. В этом отношении интересно рассмотреть "физический" и "химический" подходы к решению уравнений Хартри-Фока. Такое разделение проведено чисто условно, так, например, "физический" подход широко используется в квантовой химии. Физический подход при решении уравнений Хартри-Фока приводит к зонной модели твердого тела, а химический подход к кластерной модели.

5.2. Зонная теория твердого тела

Решение уравнений Хартри-Фока для систем с большим количеством электронов представляет чрезвычайно трудную задачу. В частности, для кристаллов потребовалось бы составлять систему из 10^23 уравнений с таким же количеством детерминантных функций. В качестве одного из "фи-

зических" решений этой проблемы можно рассматривать зонную теорию, в которой в качестве одноэлектронных функций используются функции Блоха, учитывающие симметрию кристаллов. Эти функции имеют вид

$$\psi(k/r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R \exp\{ikR\} \chi(r-R) \quad /5.7/$$

и зависят от радиус-вектора электрона r и волнового вектора k , характеризующего соответствующую функцию Блоха. С учетом только трансляционной симметрии $R = ma$, где a - период трансляции/удается ограничиться сравнительно небольшой системой уравнений, число которых равно числу N атомных функций χ в одной элементарной ячейке. Вектор k определяется в одномерном случае

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, (N-1).$$

Это означает, что для нумерации функций Блоха достаточно взять N векторов k , чтобы они заполнили отрезок $\frac{2\pi}{a}$ обратного пространства, который называется первой зоной Бриллюэна. Каждой функции Блоха, определяемой вектором k , соответствует одноэлектронный энергетический уровень ϵ_i , который, следовательно, тоже зависит от k . Функция этой зависимости $\epsilon_i(k)$ называется законом дисперсии, который определяется подстановкой функции Блоха в уравнение /5.6/.

Рассмотрим применение этой модели к кристаллу хлористого цезия /рис. 5.1 / и для простоты будем учитывать взаимодействия только между ближайшими элементами. Если обозначить через H_{ii} первое слагаемое гамильтониана /5.6/, а через H_{ij} - второе, то $\epsilon(k)$ можно представить в виде

$$\epsilon_i(k) = H_{ii} - H_{ij} \sum_{j=1}^6 \exp\{ik \cdot r_j\}. \quad /5.8/$$

Здесь суммируются S -состояния шести ближайших соседей иона хлора. Аналогичным образом можно определить закон дисперсии и для P -состояний, решив систему из трех уравнений /5.8/.

Обычно закон дисперсии рассматривают вдоль какого-либо направления в обратной решетке /рис. 5.1 /. На рис. 5.2 показаны кривые ϵ/k вдоль двух направлений обратной решетки для S - и P -состояний в кристалле $CsCl$. Для соответствующего направления величина H_{ij}^0 определит зону разрешенных энергий, а H_{ii}^0 - среднее значение этой зоны / q относится к S - или P -состояниям/. Каждая из этих зон в соответствии с состояниями, ее образующими, называется S - или P -зоной. Расстояние между зонами определяется в выражении

$$E_g = H_{ii}^P - H_{ii}^S + H_{ij}^S + H_{ij}^P$$

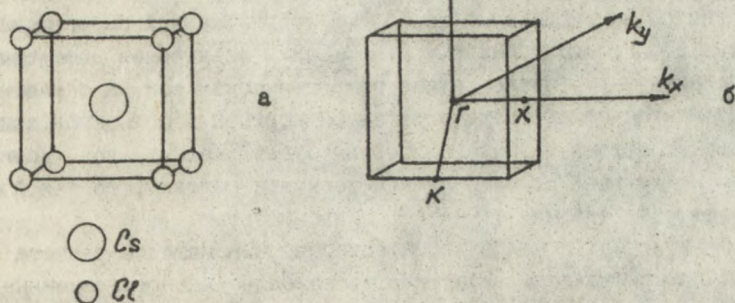


Рис. 5.1. Кристаллическая решетка хлористого цезия (а) и соответствующая ей зона Бриллюэна (б) в обратном пространстве

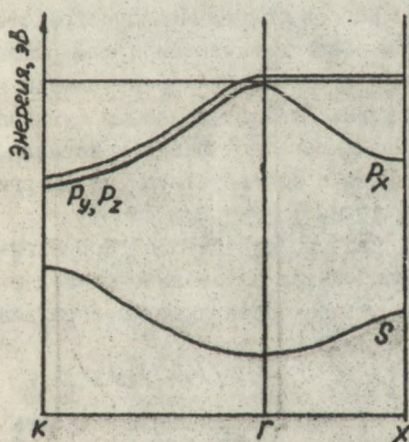


Рис. 5.2. Зонная структура хлористого цезия

и называется шириной запрещенной зоны. Это одна из важнейших характеристик твердого тела.

Согласно распределению энергии электроны в кристаллах в соответствии с принципом Паули попарно заполняют уровни каждой энергетической зоны, начиная с самого нижнего уровня. Если электронов достаточно, чтобы заполнить целое число нижних энергетических зон, а самая нижняя незаполненная зона отделена от самой верхней заполненной зоны энергетической щелью, то такой материал будет диэлектриком. Если же электронов не хватает для заполнения всех зон целиком, то такой материал будет обладать металлической проводимостью.

Метод функций Блоха не является единственным методом расчета зонной структуры кристаллов. В частности, наиболее распространенные для расчета металлических кристаллов методы используют вместо атомных волновых функций функции в виде плоских или расходящихся волн, что приводит к более точному описанию электронной структуры.

В методе присоединенных плоских волн /ППВ/ делается допущение, что электроны в кристалле испытывают действие потенциала только вблизи атомного остова, а в остальном пространстве движутся как свободные. Для реализации этого допущения используется специфический вид потенциала - *muffin - tin* -потенциал /или МТ-потенциал/, который сферически симметричен в некоторой области пространства вокруг атома /ППВ-сфера/ и постоянен во всем остальном пространстве. Базисные волновые функции внутри ППВ-сферы получаются путем решения уравнения Шредингера в соответствующей сферической потенциальной яме, а между сферами имеют вид плоских волн. По этим волновым функциям раскладываются решения уравнения Шредингера для всего кристалла, а коэффициенты в таком разложении вместе с соответствующими энергиями определяются вариационной процедурой.

Метод функций Грина /называемый еще методом Корринги-Кона-Ростокера/ также использует МТ-потенциал и довольно близок в этом отношении к методу ППВ. Основу метода составляет интегральная форма уравнения Шредингера для функций Блоха

$$\psi(k/r) = \int G(r, r') V(r') \psi(k/r') d\tau', \quad /5.9/$$

где функция Грина $G(r, r')$, учитывая периодичность кристаллической структуры, имеет вид

$$G(r, r') = \frac{1}{\tau_0} \sum_K \frac{\exp \{i(k+K)(r-r')\}}{(k+K) - \epsilon}.$$

Интегрирование в/5.9/проводится по всему объему τ_0 элементарной ячейки кристалла, а вид функции Грина зависит от искомой энергии

ε и симметрии решетки /суммирование производится по набору векторов K обратной решетки/. Метод функций Грина обладает, как правило, лучшей сходимостью, чем метод ППВ, однако, так же как и последний, допускает некоторый произвол в выборе вида МТ-потенциала, нахождение которого не является строгой и однозначной процедурой.

Одним из наиболее надежных зонных методов является метод ортогонализированных плоских волн /ОПВ/, который не связан со специфической структурой МТ-потенциала. В основе метода лежит разделение всех электронов кристалла на остовные и валентные. Остовные состояния задаются функциями Флока/5.7/, которые служат для нахождения ОПВ в виде

$$\varphi(k/r) = \exp\{ikr\} - \sum_i \beta_i \psi_i(k/r), \quad /5.10/$$

где коэффициенты β_i определяются из условия ортогональности функций/5.10/ к функциям/5.7/. Волновые функции валентных электронов представляются в виде линейных комбинаций отдельных ОПВ, коэффициенты при которых определяются вариационной процедурой. Метод ОПВ довольно часто используется для расчета зонной структуры полупроводников и дает достаточно близкие к эксперименту результаты.

5.3. Кластерные модели твердого тела

Для разрешения различных квантово-химических задач применяется другой подход к решению уравнений Хартри-Фока/5.6/, которые можно представить в более простом виде

$$[\hat{H}_i + \sum_{j=1}^N (2\hat{\tau}_{ij} - \hat{K}_{ij})]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad /5.11/$$

где

$$\hat{H}_i = -\nabla^2 + \hat{U}(r_i) \quad /5.12/$$

/суммирование производится по всем атомам кластера/;

$$\hat{\tau}_{ij} \psi_i = \left(\int \frac{\psi_j^* \psi_i dr_{ij}}{r_{ij}} \right) \psi_i \quad - \text{кулоновский оператор}; \quad /5.13/$$

$$\hat{K}_{ij} \psi_i = \left(\int \frac{\psi_j^* \psi_i dr_{ij}}{r_{ij}} \right) \psi_j \quad - \text{обменный оператор}. \quad /5.14/$$

Тогда выражение для полной энергии системы запишется в виде

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2\tau_{ij} - K_{ij}), \quad /5.15/$$

где величины H_i , τ_{ij} и K_{ij} называются соответственно одночастичными, кулоновскими и обменными интегралами.

Наиболее эффективным и распространенным методом решения уравнений/5.11/ является приближение ЛКАО /линейная комбинация атомных орбиталей/. Волновые функции /молекулярные орбитали/ в этом методе пишутся

ся в виде

$$\psi_i(r) = \sum_{j=1}^m C_{ji} \chi_j(r), \quad /5.16/$$

где $\chi_j(r)$ - конечный набор базисных волновых функций, в качестве которых чаще всего используют орбитальные функции слэтеровского типа.

В этом случае решение системы /5.11/ сводится к решению системы алгебраических уравнений для коэффициентов C_{ji} . Для i -й молекулярной орбитали коэффициент C_j определяется из

$$\begin{aligned} (H_{11} - \varepsilon)C_1 + H_{12}C_2 + \dots + H_{1m}C_m &= 0, \\ H_{21}C_1 + (H_{22} - \varepsilon)C_2 + \dots + H_{2m}C_m &= 0, \\ \dots &\dots \\ H_{m1}C_1 + H_{m2}C_2 + \dots + (H_{mm} - \varepsilon)C_m &= 0. \end{aligned} \quad /5.17/$$

Эта система имеет решение при

$$\det \| H_{ij} - \varepsilon S_{ij} \| = 0, \quad /5.18/$$

где S_{ij} - интеграл перекрывания, а величина ε равна орбитальной энергии.

Параметрами орбитальных волновых функций, используемых в /5.16/, являются квантовые числа n, l и m , слэтеровские экспоненты ξ и координаты атомов r /точек центрирования орбиталей/:

$$\chi(r) = \sqrt{\frac{2\xi}{(2n)!}} (2\xi)^n r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad /5.19/$$

где $Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{2\pi} \frac{e^{-|m|!}}{\delta_m} \cdot \frac{e^{-|m|!}}{e+|m|!} \right]^{1/2} \rho_l^{1/2}(\cos\vartheta) \begin{cases} \cos(m\varphi); (m \geq 0) \\ \sin(m\varphi); (m < 0) \end{cases}$;

$\rho_l^{1/2}(\cos\vartheta)$ - присоединенные полиномы Лежандра;

$$\delta_m = \begin{cases} 2; & (m=0) \\ 1; & (m \neq 0). \end{cases}$$

Величины ξ в настоящее время протабулированы для большинства атомов. Достоинством волновых функций слэтеровского типа является их аналитическая простота и то, что для удовлетворительной аппроксимации молекулярных орбиталей их требуется сравнительно немного.

Для реализации метода ЛКАО с базисными функциями слэтеровского типа возникает необходимость вычисления следующих основных интегралов:

1. Интеграла кинетической энергии

$$T_{AB} = \int \chi_{n_1, l_1, m_1}(\xi_{11} \vec{r} - \vec{A}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \chi_{n_2, l_2, m_2}(\xi_{21} \vec{r} - \vec{B}) d\vec{r}. \quad /5.20/$$

2. Интеграла взаимодействия электронов с ядрами

$$V_{ABc} = \int \chi_{n_1, l_1, m_1}(\xi_{11} \vec{r} - \vec{A}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{C}|} \chi_{n_2, l_2, m_2}(\xi_{21} \vec{r} - \vec{B}) d\vec{r}. \quad /5.21/$$

3. Интеграла перекрытия

$$S_{AB} = \int \chi_{n_1 l_1 m_1}(\xi_1, \vec{r} - \vec{A}) \chi_{n_2 l_2 m_2}(\xi_2, \vec{r} - \vec{B}) d\vec{r}. \quad /5.22/$$

4. Интегралы межэлектронного взаимодействия

$$U_{ABCD} = \int \chi_{n_1 l_1 m_1}(\xi_1, \vec{r} - \vec{A}) \chi_{n_2 l_2 m_2}(\xi_2, \vec{r} - \vec{B}) / r_{12} \chi_{n_3 l_3 m_3}(\xi_3, \vec{r} - \vec{C}) \chi_{n_4 l_4 m_4}(\xi_4, \vec{r} - \vec{D}) d\vec{r}. \quad /5.23/$$

В каждом из этих интегралов векторами $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ и $\vec{D}$ обозначены радиус-векторы, определяющие положения ядер. Одноцентровые интегралы /когда $\vec{A} = \vec{B} = \vec{C} = \vec{D}$ / вычисляются легко. Для двухцентровых интегралов тоже существуют вполне приемлемые аналитические формулы. Трех- и четырехцентровые интегралы наиболее трудны для вычислений и к настоящему времени практически не существует эффективных аналитических формул для их вычисления. Нетрудно заметить также, что с ростом количества атомов в рассматриваемой системе /молекуле или кристаллическом кластере/ количество вычисляемых интегралов катастрофически растет. В связи с этим была разработана группа расчетных методов, в которых часть рассчитываемых величин заменена эмпирическими данными, вследствие чего эти методы получили название полуэмпирических.

Во всех наиболее популярных полуэмпирических методах были сделаны следующие допущения:

1. Электроны замкнутых оболочек /остовные электроны/ явным образом не учитываются.

2. Некоторые члены гамильтониана в/5.II/не учитываются или выражаются через эмпирические параметры.

3. Ряд интегралов в/5.I5/либо принимается равным нулю, либо выражается через другие интегралы или эмпирические параметры.

Наибольшее распространение в настоящее время получили следующие полуэмпирические методы:

1. Расширенный метод Хюккеля /РМХ/: межэлектронное взаимодействие/5.23/в явном виде не учитывается, диагональные элементы H_{ii} аппроксимируются потенциалами ионизации, а недиагональные H_{ij} выражаются через диагональные. Этот метод дает хорошие результаты при расчете углеводородных систем, а также систем с равномерным распределением заряда.

2. Метод полного пренебрежения дифференциальным перекрытием /ППДП/: все произведения $\chi_\mu \chi_\nu$ равны нулю, отличны от нуля только интегралы T_{AA} , V_{AB} , V_{AA} , T_{AAAB} и T_{AAAB} . По сравнению с методом РМХ этот метод в некоторых вариантах дает хорошие результаты при наличии в рассматриваемых системах атомов переходных элементов.

Очень эффективным методом кластерных расчетов является сравни-

тельно недавно появившийся χ_s -метод, предложенный Слэтером. Так же как в методе ППВ, здесь используется МТ-потенциал, а одноэлектронное уравнение Шредингера включает, кроме членов кинетической и электростатической энергии электрона, еще обменно-корреляционный член, описывающий взаимодействие электронов друг с другом и с самим собой. Волновые функции молекулярных орбиталей находят в процессе самосогласованного решения уравнения Шредингера вариационным способом. Единственный произвольный параметр в этом методе, входящий в выражение обменно-корреляционного потенциала, примерно одинаков для большинства атомов первой половины Периодической системы элементов и равен $2/3$.

5.4. Классификация уровней структуры твердого тела

В соответствии с проявлениями свойств вещества структурное состояние твердого тела может быть описано по пяти взаимосвязанным уровням:

макροструктурному
микроструктурному
кристаллическому/молекулярному/
атомному
электронному.

На каждом из этих уровней свойства вещества проявляются как реакция соответствующей структуры на внешнее воздействие. Например, такие свойства макροструктурного уровня, как прочность и пластичность проявляются только при внешнем механическом воздействии на твердое тело.

Каждый из структурных уровней описывается достаточно автономно в рамках адекватной и логически стройной теории: макροструктурный - теорией сопротивления материалов, микроструктурный - физическим материаловедением, кристаллический - теорией дислокаций и дефектов, атомный - теорией межатомных взаимодействий, электронный - квантовой механикой. Каждая из этих теорий оперирует вполне определенными свойствами материала и в пределах автономии уровня вполне однозначно описывает зависимость свойств от соответствующей подструктуры. Можно, например, четко разделить вклады в электрическое сопротивление конкретного материала каждой из подструктур: на электронном уровне - зонный вклад /расположение энергетических зон относительно уровня Ферми и характер заполнения зон/, на атомном уровне - электрон-ионное взаимодействие, на кристаллическом уровне - рассеяние на дефек-

тах структуры, на микроструктурном уровне - по границам зерен, на макроструктурном уровне - конфигурация материала в направлении приложенного электрического поля.

Паряду с подобной автономией структурные уровни тесно связаны друг с другом. Эта связь многогранна и в значительной мере определяет возможность направленного синтеза новых материалов. Основным свойством межуровневой связи является жесткая зависимость свойств конкретного уровня от структуры нижележащих уровней. Во многих случаях эта зависимость может быть определяющей. В качестве примера можно рассмотреть структуру и свойства углеродистых сталей. Любая углеродистая сталь состоит из одинаковых компонентов - феррита и цемента. Однако на свойства макроуровня /прочность и пластичность/ влияет не только состав микроструктуры, т.е. количественное соотношение фаз, но и качественный вид составляющих микроструктуру фаз. Например, при одинаковом соотношении феррита и цемента расположение последнего по границам зерен приведет к значительному снижению пластичности, а предварительная деформация /наклеп/, в результате которой образуется большое количество дефектов кристаллической структуры, приводит к заметному повышению прочности. Взаимодействие подструктур может быть и не последовательным. В таком случае изменением свойств на каком-либо верхнем структурном уровне соответствует изменение структуры не соседнего уровня, а более глубокого. Например, превращение мартенсита закалки в мартенсит отпуска характеризуется повышением пластичности. При этом как микроструктура, так и кристаллическая структура остаются неизменными, происходит лишь перераспределение углерода по междузлиям элементарной ячейки /атомный структурный уровень/.

Взаимозависимость структурных уровней твердого тела выражается еще и в том, что структура любого уровня /кроме электронного/ может быть определена только через элементы структуры более глубокого уровня. Например, строение поверхности твердого тела можно понять лишь на кристаллическом уровне, а дефекты кристаллической решетки могут быть описаны лишь как нарушения ближайшего атомного окружения. Электронная структура материала является отправной точкой для описания всех структурных уровней и должна определяться фундаментальными законами материального мира. Таким образом, задача прогнозирования свойств материалов заключается в правильном описании электронной структуры материалов, на основе которой по установленным межуровневым связям моделируются свойства на каждом структурном уровне.

Основная трудность метода многоуровневого анализа заключается в установлении логически непротиворечивых и адекватных связей между различными структурными уровнями. Эта трудность распространяется как на процесс получения экспериментальных данных /корректная постановка опыта и максимальное извлечение фактического материала/, так и на процесс осмысления полученного экспериментального материала /установление адекватных межуровневых корреляций/. Однако именно этот метод позволяет провести детальный анализ любого наблюдаемого явления, не прибегая к абстрактным эмпирическим зависимостям. В этом смысле метод многоуровневого анализа универсален, поскольку пригоден как для исследования и описания свойств веществ, так и для прогнозирования свойств еще не существующих материалов. Многоуровневый анализ осуществляется последовательным перемещением от макроуровня до электронного, а прогнозирование свойств - движением в обратном порядке.

5.5. Методы прогнозирования свойств материала

Стремительное развитие науки и техники требует создания новых материалов с особыми свойствами - физическими, химическими, механическими, эксплуатационными. Причем в отличие от прежних времен работа эта связана с длительным и дорогостоящим экспериментированием, которое чаще всего осуществляется с помощью весьма примитивных методов - проб и ошибок, подобию, аппроксимации. Однако темпы развития прогресса требуют нового подхода к созданию материалов с заданными свойствами. Еще в конце 50-х годов академик П.Л.Калица, критикуя эмпирический метод в исследованиях, привел весьма характерный пример: "Нам известно около 100 элементов, которые образуют сплавы. Положим, что описание новых свойств одного металла или сплава, его прочность, жаропрочность, упругость, электропроводность и т.д. занимает одну страницу. Для описания свойств самих элементов потребуется 100 страниц, для описания бинарных сплавов потребуется уже 10 тысяч страниц. Сплавы тройных систем уже займут миллион страниц. Легко видеть, что исследовать и систематически описать тройные сплавы является предельной возможностью. Таким образом, эмпирический метод изучения имеет свои естественные пределы". Следовательно, дальнейшее развитие научного и технического прогресса без снижения темпов требует нового методического подхода к проблеме направленного синтеза материалов с заданными свойствами.

В основе такого методического подхода должно лежать изучение по-

следовательной цепочки "состав - структура - свойства", испытывающей на себе возмущающее влияние технологии. Следствием этого изучения должен явиться конкретный рецепт, позволяющий по заданным свойствам определить состав и технологию изготовления материала. Вообще говоря, в разных отраслях науки и техники давно уже стремятся выработать такие частные рецепты, переходя по мере накопления знаний о природе и свойствах определенной группы веществ от ассоциативных и корреляционных принципов к мультивариационным методам прогнозирования. Суть последних состоит в отыскании определенного числа параметров, посредством которых может быть установлена количественная связь между составом и свойствами при заданной технологии. В последнее время в этом направлении сделано немало нового и получены интересные результаты в области межмолекулярных взаимодействий /И.Г.Каплан/, построения диаграмм состояний /Л.Кауфман, Х.Бернштейн/ и др.

Однако, несмотря на достаточно высокую эффективность мультивариационных методов в каждом конкретном случае, у них есть один существенный недостаток, принципиально ограничивающий глубокое прогнозирование. Все эти методы используют абстрактные /или полуабстрактные/ коэффициенты при параметрах вариации. Именно такая параметризация позволяет получить для какого-либо процесса относительно простые аналитические зависимости, но она совершенно не отражает истинной природы этого процесса и не годится для изучения самого процесса. Это происходит по той причине, что мультивариационные методы либо полностью игнорируют структурное состояние вещества /непосредственная параметризация "состав - свойства"/, либо отводят структуре вторичную роль /параметризация "структурный состав - свойства"/.

Метод многоуровневого анализа, начало которому было положено работами Г.В.Самсонова, содержит в качестве основной категории понятие структуры и разбивает последовательную цепочку "состав - структура - свойства" на ряд фундаментальных связей двух типов: состав - структура и структура - свойства. Задача прогнозирования может считаться решенной, если будут установлены связи обоих типов. В этом случае длительное и дорогостоящее экспериментирование может быть заменено непосредственным вычислением как физико-химических, так и эксплуатационных характеристик для материалов конкретного состава.

5.6. Прогнозирование свойств твердых веществ

В соответствии с иерархией многоуровневого метода прогнозирования свойств материалов начинается с моделирования электронной структуры.

В зависимости от подхода /физический и химический/ к решению основного уравнения квантовой механики начальная информация об электронной структуре будет различна. Зонные методы позволяют нам определить положение и ширину валентной зоны и зоны проводимости, а также величину энергетической щели между ними. Кластерные методы, в последнее время приобретающие все большую универсальность, дают информацию о пространственном перераспределении заряда, о взаимодействии атомов из разных координационных сфер, об устойчивости той или иной молекулярной конфигурации, о реакционной способности различных соединений.

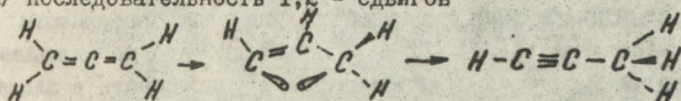
Уже на этапе моделирования электронной структуры формирование модели опирается на опытные данные о свойствах, входящих в рассматриваемую систему атомов, о возможном взаимном расположении атомов друг относительно друга. Последний тезис, как правило, в процессе расчетов оптимизируется по минимуму энергии рассматриваемой системы и составляет основу следующего уровня формирования модельной структуры-атомного. В пределах атомного уровня при помощи все тех же квантово-механических расчетов могут быть смоделированы все реальные структурные состояния прогнозируемого вещества и это определит модельную структуру следующего уровня - кристаллического. Формирование модельной структуры кристаллического уровня определяет уже большинство физико-химических свойств прогнозируемого материала. Влияние двух последующих уровней на эти свойства сказывается, как правило, через различного рода поправки. Тем не менее формирование и микроструктурного и макроструктурного уровня представляет собой не менее важную и сложную задачу, особенно для прогнозирования эксплуатационных свойств. Для наглядности изложенного метода следует привести несколько примеров.

Квантово-химические методы расчета электронной структуры молекул и радикалов в настоящее время приобретают все большую популярность. Это обусловлено тем, что по мере развития вычислительных методов расчетные величины все больше начинают согласовываться с наблюдаемыми экспериментальными данными. Особенно это относится к органической химии, где расчеты электронной структуры сложных органических молекул позволяли понять их строение и объяснить все метаморфозы, которые происходят с этими молекулами. Это особенно важно потому, что органический мир неисчерпаем и познание законов управления этим миром позволит целенаправленно влиять на его развитие.

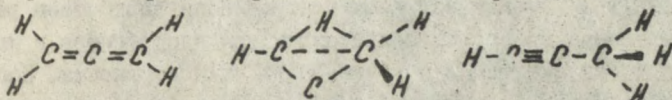
Почти все квантово-химические работы в области органических соединений посвящены изучению пространственной структуры этих веществ.

При этом даже химические реакции рассматриваются как последовательное чередование метастабильных промежуточных структур. В качестве примера можно рассмотреть реакцию изомеризации аллен - метилацетилен, которая достаточно подробно была исследована с помощью метода ПДДП. Известно, что реакция может протекать двумя разными путями:

а/ последовательность 1,2 - сдвигов



б/ прямая миграция через циклическое переходное состояние



Расчет промежуточных структур показал, что образующаяся на втором пути циклическая структура соответствует метастабильному состоянию, а барьер для процесса изомеризации составляет всего 136 кДж/моль. Это примерно в полтора раза меньше, чем для первого пути, и второй путь был признан более предпочтительным.

В качестве другого примера можно привести работы в области моделирования поверхности твердого тела, которые в последние годы привлекают к себе все возрастающее внимание специалистов самого различного профиля. С поверхностью связано огромное количество проблем в разных отраслях науки и техники. В то же время это один из немногих объектов, прямое исследование которого испытывает серьезные методические трудности. Например, поверхность твердого тела - это граница между различными микроструктурными единицами, от свойств которой зависит большинство эксплуатационных свойств материала. Свойствами поверхности во многом определяется качество полупроводниковых приборов. Поверхность твердого тела это также и место действия адсорбционных и каталитических процессов, чему в последнее время уделяется так много внимания.

Исследования свойств поверхности теми немногочисленными методами, для которых она доступна, показали, что структура поверхности несравненно сложнее объемного строения вещества. Однако экспериментально обнаруженных данных явно недостаточно для удовлетворительного описания строения поверхности. Поэтому использование многоуровневого метода моделирования структуры поверхности и способности ее взаимодействовать с окружающим веществом является самым рациональным способом создания новых материалов. Блестящим примером этого служит разработка многочисленных катализаторов, создание которых чрезвычайно важно для

современной химической технологии. Расчеты электронной структуры поверхностных слоев вещества показали, что вблизи поверхности может значительно нарушаться ближайшее окружение атомов. Это приводит к образованию в поверхностном слое уже совершенно другой модификации вещества. Таким образом, атомная структура поверхности сильно отличается от атомной структуры объема твердого тела. Расчеты электронной структуры различных атомных группировок поверхности показали, что некоторые из них могут являться достаточно сильными активными центрами адсорбции и катализа, т.е. участвовать в электронном обмене с окружающим поверхность веществом. На основании модели атомной структуры таких активных центров были выработаны рецепты конструирования кристаллической структуры адсорбентов и катализаторов, способы активации и регенерации их поверхности. Например, детальное изучение электронного строения поверхностных конфигураций в хромалюминиевых оксидных материалах позволило разработать методы оценки активности поверхностных центров посредством направленной имплантации примесей в поверхностный слой вещества. Это дало возможность конструировать атомную структуру катализаторов и сорбентов для избирательных процессов. В результате дальнейшего моделирования на более высоких уровнях были разработаны весьма эффективные промышленные катализаторы для низкотемпературной очистки газов от кислорода и углеводородов /вплоть до содержания их в количестве 10-10 об.%, диссоциации аммиака, низкотемпературной конверсии CO с водяным паром и др.

Непосредственная экспериментальная проверка модельных структур является весьма сложным, а часто и вовсе невозможным делом. В этом случае критерием применимости той или иной модели служит максимальное приближение расчетных значений к экспериментальным. Часто такой косвенный анализ охватывает моделирование сразу нескольких низших структурных уровней. Тем не менее достаточно удовлетворительное объяснение имеющихся экспериментальных данных, а главное удачное прогнозирование свойств разрабатываемых материалов, свидетельствуют о широких перспективах многоуровневого метода прогнозирования свойств материалов.

Периодическая таблица свойств элементов

121

Периодическая таблица свойств элементов

H s ¹		He 2s ²		Li 2s ²		Be 2s ²		B 2p ¹		C 2p ²		N 2p ³		O 2p ⁴		F 2p ⁵		Ne 2p ⁶	
1	1,008	2	4,003	3	6,941	4	9,012	5	10,81	6	12,011	7	14,007	8	15,999	9	18,998	10	20,180
11	22,990	12	24,305	13	26,982	14	28,086	15	30,974	16	32,06	17	34,969	18	36,966	19	39,098	20	40,078
21	44,956	22	47,88	23	50,942	24	54,938	25	58,933	26	63,546	27	68,940	28	72,64	29	78,972	30	83,80
31	85,468	32	87,62	33	91,224	34	95,94	35	101,07	36	106,42	37	112,411	38	118,710	39	124,905	40	131,29
41	132,905	42	137,327	43	144,913	44	150,919	45	157,25	46	162,50	47	168,933	48	175,077	49	180,948	50	187,078
51	196,967	52	200,598	53	206,974	54	212,609	55	218,07	56	223,021	57	228,039	58	232,037	59	237,047	60	243,041
61	253,081	62	257,103	63	260,105	64	265,101	65	270,104	66	274,101	67	279,102	68	283,103	69	287,103	70	291,103
71	294,101	72	298,103	73	302,103	74	306,103	75	310,103	76	314,103	77	318,103	78	322,103	79	326,103	80	330,103
81	334,103	82	338,103	83	342,103	84	346,103	85	350,103	86	354,103	87	358,103	88	362,103	89	366,103	90	370,103
91	374,103	92	378,103	93	382,103	94	386,103	95	390,103	96	394,103	97	398,103	98	402,103	99	406,103	100	410,103
101	418,103	102	422,103	103	426,103	104	430,103	105	434,103	106	438,103	107	442,103	108	446,103	109	450,103	110	454,103
111	462,103	112	466,103	113	470,103	114	474,103	115	478,103	116	482,103	117	486,103	118	490,103	119	494,103	120	498,103
121	506,103	122	510,103	123	514,103	124	518,103	125	522,103	126	526,103	127	530,103	128	534,103	129	538,103	130	542,103
131	550,103	132	554,103	133	558,103	134	562,103	135	566,103	136	570,103	137	574,103	138	578,103	139	582,103	140	586,103
141	590,103	142	594,103	143	598,103	144	602,103	145	606,103	146	610,103	147	614,103	148	618,103	149	622,103	150	626,103
151	630,103	152	634,103	153	638,103	154	642,103	155	646,103	156	650,103	157	654,103	158	658,103	159	662,103	160	666,103
161	670,103	162	674,103	163	678,103	164	682,103	165	686,103	166	690,103	167	694,103	168	698,103	169	702,103	170	706,103
171	710,103	172	714,103	173	718,103	174	722,103	175	726,103	176	730,103	177	734,103	178	738,103	179	742,103	180	746,103
181	750,103	182	754,103	183	758,103	184	762,103	185	766,103	186	770,103	187	774,103	188	778,103	189	782,103	190	786,103
191	790,103	192	794,103	193	798,103	194	802,103	195	806,103	196	810,103	197	814,103	198	818,103	199	822,103	200	826,103
201	830,103	202	834,103	203	838,103	204	842,103	205	846,103	206	850,103	207	854,103	208	858,103	209	862,103	210	866,103
211	870,103	212	874,103	213	878,103	214	882,103	215	886,103	216	890,103	217	894,103	218	898,103	219	902,103	220	906,103
221	910,103	222	914,103	223	918,103	224	922,103	225	926,103	226	930,103	227	934,103	228	938,103	229	942,103	230	946,103
231	950,103	232	954,103	233	958,103	234	962,103	235	966,103	236	970,103	237	974,103	238	978,103	239	982,103	240	986,103
241	990,103	242	994,103	243	998,103	244	1002,103	245	1006,103	246	1010,103	247	1014,103	248	1018,103	249	1022,103	250	1026,103
251	1030,103	252	1034,103	253	1038,103	254	1042,103	255	1046,103	256	1050,103	257	1054,103	258	1058,103	259	1062,103	260	1066,103
261	1070,103	262	1074,103	263	1078,103	264	1082,103	265	1086,103	266	1090,103	267	1094,103	268	1098,103	269	1102,103	270	1106,103
271	1110,103	272	1114,103	273	1118,103	274	1122,103	275	1126,103	276	1130,103	277	1134,103	278	1138,103	279	1142,103	280	1146,103
281	1150,103	282	1154,103	283	1158,103	284	1162,103	285	1166,103	286	1170,103	287	1174,103	288	1178,103	289	1182,103	290	1186,103
291	1190,103	292	1194,103	293	1198,103	294	1202,103	295	1206,103	296	1210,103	297	1214,103	298	1218,103	299	1222,103	300	1226,103
301	1230,103	302	1234,103	303	1238,103	304	1242,103	305	1246,103	306	1250,103	307	1254,103	308	1258,103	309	1262,103	310	1266,103
311	1270,103	312	1274,103	313	1278,103	314	1282,103	315	1286,103	316	1290,103	317	1294,103	318	1298,103	319	1302,103	320	1306,103
321	1310,103	322	1314,103	323	1318,103	324	1322,103	325	1326,103	326	1330,103	327	1334,103	328	1338,103	329	1342,103	330	1346,103
331	1350,103	332	1354,103	333	1358,103	334	1362,103	335	1366,103	336	1370,103	337	1374,103	338	1378,103	339	1382,103	340	1386,103
341	1390,103	342	1394,103	343	1398,103	344	1402,103	345	1406,103	346	1410,103	347	1414,103	348	1418,103	349	1422,103	350	1426,103
351	1430,103	352	1434,103	353	1438,103	354	1442,103	355	1446,103	356	1450,103	357	1454,103	358	1458,103	359	1462,103	360	1466,103
361	1470,103	362	1474,103	363	1478,103	364	1482,103	365	1486,103	366	1490,103	367	1494,103	368	1498,103	369	1502,103	370	1506,103
371	1510,103	372	1514,103	373	1518,103	374	1522,103	375	1526,103	376	1530,103	377	1534,103	378	1538,103	379	1542,103	380	1546,103
381	1550,103	382	1554,103	383	1558,103	384	1562,103	385	1566,103	386	1570,103	387	1574,103	388	1578,103	389	1582,103	390	1586,103
391	1590,103	392	1594,103	393	1598,103	394	1602,103	395	1606,103	396	1610,103	397	1614,103	398	1618,103	399	1622,103	400	1626,103
401	1630,103	402	1634,103	403	1638,103	404	1642,103	405	1646,103	406	1650,103	407	1654,103	408	1658,103	409	1662,103	410	1666,103
411	1670,103	412	1674,103	413	1678,103	414	1682,103	415	1686,103	416	1690,103	417	1694,103	418	1698,103	419	1702,103	420	1706,103
421	1710,103	422	1714,103	423	1718,103	424	1722,103	425	1726,103	426	1730,103	427	1734,103	428	1738,103	429	1742,103	430	1746,103
431	1750,103	432	1754,103	433	1758,103	434	1762,103	435	1766,103	436	1770,103	437	1774,103	438	1778,103	439	1782,103	440	1786,103
441	1790,103	442	1794,103	443	1798,103	444	1802,103	445	1806,103	446	1810,103	447	1814,103	448	1818,103	449	1822,103	450	1826,103
451	1830,103	452	1834,103	453	1838,103	454	1842,103	455	1846,103	456	1850,103	457	1854,103	458	1858,103	459	1862,103	460	1866,103
461	1870,103	462	1874,103	463	1878,103	464	1882,103	465	1886,103	466	1890,103	467	1894,103	468	1898,103	469	1902,103	470	1906,103
471	1910,103	472	1914,103	473	1918,103	474	1922,103	475	1926,103	476	1930,103	477	1934,103	478	1938,103	479	1942,103	480	1946,103
481	1950,103	482	1954,103	483	1958,103	484	1962,103	485	1966,103	486	1970,103	487	1974,103	488	1978,103	489	1982,103	490	1986,103
491	1990,103	492	1994,103	493	1998,103	494	2002,103	495	2006,103	496	2010,103	497	2014,103	498	2018,103	499	2022,103	500	2026,103
501	2030,103	502	2034,103	503	2038,103	504	2042,103	505	2046,103	506	2050,103	507	2054,103	508	2058,103	509	2062,103	510	2066,103
511	2070,103	512	2074,103	513	2078,103	514	2082,103	515	2086,103	516	2090,103	517	2094,103	518	2098,103	519	2102,103	520	2106,103
521	2110,103	522	2114,103	523	2118,103	524	2122,103	525	2126,103	526	2130,103	527	2134,103	528	2138,				

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. - М.: Высшая школа, 1978. - 255 с.
2. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов: Пер. с англ. - М.: Мир, 1976. - 400 с.
3. Биографии великих химиков. - М.: Мир, 1981. - 388 с.
4. Болдырев В.В. Химия твердого тела. - М.: Знание, 1982. - 64 с.
5. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. - М.: Строиниздат, 1965. - 390 с.
6. Булгакова Т.И. Лекции по химии твердых аз. - М.: Изд-во МГУ, 1971. - 71 с.
7. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. - М.: Недра, 1979. - 303 с.
8. Губанов В.А., Жуков В.П., Митинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. - М.: Наука, 1976. - 260 с.
9. Дельмон В. Кинетика гетерогенных реакций: Пер. с фран. - М.: Мир, 1972. - 554 с.
10. Жданов Г.С. Физика твердого тела. - М.: Изд-во МГУ, 1961. - 501 с.
11. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. - М.: Наука, 1982. - 230 с.
12. Кемпбел Дж. Современная общая химия. - М.: Мир, 1975, т. I-3.
13. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975. - 760 с.
14. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. - М., 1981. - 46 с.
15. Коллонг Р. Нестехиометрия. - М.: Мир, 1974.
16. Крэггер Р. Химия несовершенных кристаллов: Пер. с англ. - М.: Мир, 1969. - 654 с.
17. Левин А.А. Физико-химическая кристаллография: Пер. с нем. - М.: Металлургия, 1972. - 480 с.
18. Мейер К. Введение в квантовую химию твердого тела. - М.: Химия, 1974. - 237 с.
19. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела: Пер. с англ. - М.: Мир, 1980. - 488 с.

20. Ормонт В.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. - М.: Высшая школа, 1982. - 656 с.
21. Постников В.С. Физика и химия твердого состояния. - М.: Металлургия, 1976. - 544 с.
22. Препаративные методы в химии твердого тела: Пер. с англ. - М.: - Мир, 1976. - 616 с.
23. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. - М.: Химия, 1974. - 280 с.
24. Рябых С.М. Химия твердого тела: Учебное пособие. - Кемерово, 1980. - 89 с.
25. Сайто К., Хаякава С., Таиси Ф., Янадера Х. Химия и периодическая таблица: Пер. с японского. - М.: Мир, 1982. - 320 с.
26. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. - М.: Наука, 1976.
27. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул твердых тел: Пер. с англ. - М.: Мир, 1978.
28. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. - М.: Химия, 1978. - 360 с.
29. Треппел В.М. Хемосорбция: пер. с англ. - М.: Издательский центр, 1998. - 327 с.
30. Хауффе К. Реакция в твердых телах и на их поверхности: пер. с нем. - М.: Издательский центр, с.1, 1962. - 415 с., ч.2, 1963. - 275 с.
31. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. - М.: Мир, ч.1, 1983. - 380 с., ч.2, 1983. - 332 с.
32. Хенней Н. Химия твердого тела: Пер. с англ. - М.: Мир, 1971. - 223 с.
33. Химия твердого тела: Учебное пособие. - Новосибирск. : 1979. - 83 с.
34. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. - М.: Химия, 1982. - 320 с.
35. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела: Учебное пособие. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. - 280 с.
36. Эггинс Б.Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ: Пер. с англ. - М.: Химия, 1976. - 160 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Предмет химии твердого вещества.	
Природа твердого состояния вещества	5
1.1. Предмет химии твердого вещества	5
1.2. Некоторые сведения о развитии химии твердых веществ	6
1.3. Основные состояния твердого вещества	10
2. Ионные твердые вещества	19
2.1. Химическая связь в ионных кристаллах	19
2.2. Размерные факторы - ионные радиусы	21
2.3. Кислотно-щелочные свойства катионов	25
2.4. Поляризация	30
2.5. Энергия решетки ионного кристалла	40
2.6. Структура ионных кристаллов	46
2.7. Свойства ионных кристаллических веществ	56
3. Реальные твердые вещества	66
3.1. О причинах возникновения дефектов	66
3.2. Номенклатура дефектов	66
3.3. Классификация дефектов	67
3.4. Виды дефектов и фазы переменного состава	70
3.5. Квазихимические реакции дефектов	76
3.6. Свойства веществ, обусловленные дефектами	79
4. Поверхность. Поверхностные явления и процессы	83
4.1. Идеальная и реальная поверхность	83
4.2. Поверхностная свободная энергия и поверхностное натяжение твердых тел	87
4.3. Поверхностные процессы и явления	89

4.4. Поверхностные соединения	104
5. Квантово-механический подход к описанию твердого тела и прогнозирование свойств неорганических веществ . . .	106
5.1. Основное уравнение квантовой механики	106
5.2. Зонная теория твердого тела	107
5.3. Кластерные модели твердого тела	111
5.4. Классификация уровней структуры твердого тела . .	114
5.5. Методы прогнозирования свойств материала	116
5.6. Прогнозирование свойств твердых веществ	117
Приложение 1	121
Приложение 2	122
Литература	123

Владимир Васильевич Козик

ХИМИЯ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Часть I

Учебное пособие

ИБ I504

Редактор Л.И. Дюканова

Подписано в печать 4.VII.85. КЗ 08150

Формат 60x84 1/16 Бумага типографская № 3

Печат. офсетная Печ.л. 8,0 Усл.печ.л. 7,44 Уч.-изд.л. 6,57

Тираж 300 экз. Заказ 57 Цена 60к.

Издательство ТГУ, 634029, Томск, ул. Никитина, 4.

Ротапринт ТГУ, 634029, Томск, ул. Никитина, 4.

1-589344

Томский государственный университет



Научная библиотека 00216176



Издательство
Томского
университета