

СИЛЫ И ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

1. ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

Еще в начале прошлого века (1812) Я. Берцелиус выдвигает гипотезу об электрической полярности атомов и их химическом соединении в результате взаимной нейтрализации противоположно заряженных частей атомов. В более позднее время эта гипотеза уступает место представлениям о направленных силовых действиях атомов, развившимся под влиянием успехов органической химии.

Только после открытия электрона (Дж. Дж. Томпсон, 1897) и создания планетарной модели атома (Э. Резерфорд, 1911; Н. Бор, 1913) появилась прочная основа для возрождения электрохимической гипотезы Берцелиуса в виде теории электростатической валентности В. Косселя (1915). По Косселю, атомы всех химических элементов стремятся к тому, чтобы путем отдачи или присоединения электронов достичь наиболее устойчивой и сферической по форме конфигурации соседнего по Периодической системе инертного газа. В этом процессе атомы приобретают электрический заряд, становятся положительно или отрицательно заряженными ионами — катионами или анионами.

Легко отдать свои электроны атомы левой половины Периодической системы, принадлежащие элементам Ia—IIa подгрупп, а также переходные элементы. Их потенциалы ионизации обычно не больше 9 эВ, а сродство к электрону мало (< 1 эВ) или даже отрицательно (см. табл. 2). Так, согласно *ионной модели*, возникают катионы типа Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} и т. п. Если электронные конфигурации первых двух катионов аналогичны замкнутым оболочкам инертных газов (Ne), (Ne), то у остальных электронные оболочки заполнены лишь частично ($\text{Ar}3d^5$, $(\text{Kr})4d^{10}$, $(\text{Xe})4f^3$). Стабильность замкнутых оболочек типа инертных газов понятна (см., например, рис. 11, на котором показан скачок потенциалов ионизации Na при переходе к Na^+), но менее очевидны причины устойчивости незаполненных конфигураций ионов. Здесь надо вспомнить, однако, что в таких случаях достраиваются «пропущенные» орбитали (3d после 4s, 4f после 5s, 5p, 6s и т. д.), которые к тому же погружены довольно глубоко во внутренние части атома. Ионы с заполненными d-уровнями, имеющие 18-электронные внешние оболочки (например Cu^+ , Cd^{2+} и т. п.), обладают высокой устойчивостью. Переменной валентностью отличаются собственно переходные элементы, которые образуют разнозарядные ионы за счет недостроенных d- и f-оболочек (семейство Fe, лантаноиды, актиноиды и др.): Fe^{2+} и Fe^{3+} , Ce^{3+} и Ce^{4+} , U^{4+} и U^{6+} и т. п. К этой группе относятся и такие ионы, как Cu^{2+} , Au^{3+} .

При присоединении электронов к атомам правой половины Периодической системы (обычно Vb—VIb подгруппы) образуются

анионы с конфигурацией следующего за ними инертного газа (F^- , O^{2-} , Te^{2-} , и т. п.). Потенциалы ионизации этих элементов обычно больше 9—10 эВ, а сродство к электрону превышает 1эВ (см. табл. 2).

Наконец, по теории Косселя допустимо образование катионов и анионов одним и тем же химическим элементом, например серой. Присоединяя два электрона, сера приобретает конфигурацию аргона и становится анионом S^{2-} , а отдавая шесть электронов, она становится катионом S^{6+} с конфигурацией неона. Из этих представлений вытекает эмпирическое правило Абега: сумма положительных и отрицательных валентностей атома равна восьми.

Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов. В молекуле $M^{z+} X^{z-}$ заряды взаимодействуют с силой $\frac{z^2 e^2}{R^2}$ и энергией $-\frac{z^2 e^2}{R}$, где R — расстояние между центрами двух сферических ионов, т. е. между их ядрами.

В ионном кристалле $M^{z+} X^{z-}$ со структурой, например, типа NaCl каждый данный ион окружает слой из 6 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{1} = a/2$ (a — период кубической элементарной ячейки), затем 12 ионов того же знака на расстоянии $R\sqrt{2}$, затем 8 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{3}$ и т. д. Кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться суммой вида

$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}. \quad (6)$$

Величина A , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется *постоянной Маделунга* в честь уче-

Таблица 7

Константы Маделунга некоторых структурных типов соединений M^+X^-

Структурный тип		Координационное число и полиэдры	A
CsCl	куб.	8, куб	1,7627
NaCl	куб.	6, октаэдр	1,7476
NiAs	гекс.	6, октаэдр и тригональ- ная призма	1,665
$c/a = 1,30$			
ZnS	куб.	4, тетраэдр	1,6380
PtS	тетр.	4, плоский квадрат	1,605
$c/a = 1$			

ного, который впервые (в 1918 г.) рассчитал подобные суммы для некоторых наиболее важных решеток. Ряд типичных значений постоянных Маделунга A приводится в табл. 7, где даны также некоторые структурные характеристики. Поскольку для молекулы

$M^+X^- A=1$, то можно сделать вывод, что образование кристалла связано с увеличением энергии кулоновского притяжения на 60—75%.

Чтобы найти кулоновскую энергию всей решетки, нужно умножить потенциал φ на число ионов в грамм-молекуле $MX_2 N$ (N — число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}. \quad (7)$$

В этом выражении для краткости обычно опускают постоянный множитель Ne^2 .

Значение U , вычисленное по (7), было бы правильной оценкой энергии решетки только при допущении, что ионы — твердые недеформируемые шарики, кратчайшее расстояние между которыми не может быть меньше R . Однако известно, что все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться. По мере увеличения сжатия сопротивление ему кристалла быстро растет. Значит, ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. Поскольку отталкиваются электронные оболочки ионов, проникающие одна в другую, то правильное описание этих сил возможно только на основе квантовой механики. Однако эвристический (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики (1918). Они предложили две формы потенциала отталкивания: вначале обратную степенную b/R^n , а позже экспоненциальную $Be^{-R/\rho}$. Параметры b и n , B и ρ , входящие в эти выражения, могут быть определены с помощью экспериментальных данных, в частности по сжимаемости кристалла.

В состоянии статического равновесия энергия решетки

$$U = -\frac{Az^2}{R} + b/R^n; \quad U = -\frac{Az^2}{R} + Be^{R/\rho} \quad (8)$$

минимальна. Другими словами, при равновесном межатомном расстоянии R_0 должно выполняться условие равновесия

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

Оно означает не что иное, как равенство сил притяжения и отталкивания:

$$\frac{Az^2}{R_0^2} - \frac{nb}{R_0^{n+1}} = 0; \quad \frac{Az^2}{R_0^2} - \frac{R_0 B}{\rho} e^{-R_0/\rho} = 0. \quad (9)$$

Эти условия позволяют исключить константы b и B и перейти к окончательным простым уравнениям:

$$U_{Б-Л} = -\frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad U_{Б-М} = -\frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (10)$$

Первое из них называется уравнением Борна — Ланде, второе — уравнением Борна — Майера. Оставшиеся в них параметры отталкивания n и ρ определяются из данных о сжимаемости кристалла, которая связана со второй производной (d^2U/dR^2)¹. Оказывается, что среднее значение n близко к 9 и зависит от типа оболочки иона: (He) 5, (Ne) 7, (Ar), (Cu⁺) 9, (Kr), (Ag⁺) 10, (Xe), (Au⁺) 12. Для кристалла, состоящего из ионов разных типов, нужно взять среднее значение n : например, для LiCl $n = (5+9)/2 = 7$.

Среднее значение ρ оказалось более постоянным, оно составляет $0,35 \pm 0,05$ Å. Поскольку межатомные расстояния в кристаллах щелочных галогенидов в среднем около 3 Å, то ясно, что энергия отталкивания составляет приблизительно 1/10 энергии решетки.

Величиной энергии решетки U измеряется та энергия, которая выделяется при образовании ионного кристалла из бесконечно разреженного ионного газа (в нем ионы не взаимодействуют друг с другом). Это определение позволяет найти способ экспериментального измерения величины энергии решетки, известный как цикл Борна — Габера. Согласно этому круговому процессу, ионный кристалл, например NaCl, можно получить двумя различными способами. Первый из них состоит в прямом взаимодействии металлического натрия и газообразного хлора, при котором выделяется энтальпия образования ΔH_f . Другой путь заключается в последовательном переходе от тех же состояний элементов к кристаллу через газовую фазу. Вначале переводится металл Na в одноатомный пар, для чего затрачивается энергия сублимации S ; одновременно тем или иным путем нужно заставить диссоциировать молекулы Cl₂ на атомы, для чего затрачивается энергия диссоциации, а в расчете на один грамм-атом $1/2 D$. Далее нужно оторвать электрон от атома Na, чтобы получить Na⁺, затратив при этом энергию, равную потенциалу ионизации I , а затем присоединить освободившийся электрон к атому Cl для получения иона Cl⁻ с освобождением энергии, равной средству к электрону F . Наконец, мысленно даем возможность ионам из газовой фазы образовать кристалл с выигрышем энергии решетки U . Итак, оба способа приводят к одному и тому же результату и, следовательно, по закону Гесса независимо от пути процесса энергетические эффекты для обоих должны быть одинаковы:

$$\Delta H_f = S + 1/2 D + I - F + U.$$

Отсюда находим

$$U_{Б-Г} = \Delta H_f - S - 1/2 D - I + F.$$

В общем виде для кристалла M_RX_I

¹ Знания R и n или ρ достаточно, чтобы определить значения параметров отталкивания b или B из условий равновесия (9).

$$U_{\text{Б-Г}} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{\text{ат}} - \sum_k I + \sum_l F, \quad (11)$$

где $\Delta H_{\text{ат}}$ — энергии образования атомов из элементов в стандартных состояниях, $m = k + l$ — число атомов в соединении, $\sum_k I$ — сумма потенциалов ионизации всех катионов, $\sum_l F$ — сумма значений сродства к электрону всех анионов.

В табл. 8 сравниваются теоретические и экспериментальные значения энергии решеток некоторых щелочных галогенидов¹. Обратим внимание на то, что в соответствии с теорией U тем больше, чем меньше межатомное расстояние R . Кроме того, можно заметить, что в большинстве случаев теоретические значения не-

Таблица 8

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений энергий решеток (ккал/моль) некоторых щелочных галогенидов

Кристалл	$U_{\text{Б-Л}}$	$U_{\text{Б-М}}$	$U_{\text{Б-Г}}$	$R_0, \text{Å}$
LiCl	193	196	199	2,57
NaF	214	220	215	2,31
NaCl	179	182	183	2,81
KCl	163	166	166	3,14
KBr	157	158	159	3,29
RbI	143	143	145	3,66
CsCl	148	150	155	3,56

сколько (на 1—2%) меньше экспериментальных. Это наводит на мысль, что какие-то незначительные по величине эффекты взаимодействия ионов нами еще не учтены (см. ниже, разд. 7 этой главы).

2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. ТЕОРИЯ НАПРАВЛЕННЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

Одной из причин отказа от электрохимической гипотезы Берцелиуса явилось то, что она была не в состоянии объяснить связывание двух одинаковых по природе атомов (например, водорода в молекуле H_2 или углерода в алмазе или органической молекуле). Поэтому в середине прошлого века в химии возникает понятие о «соединительной силе», или валентности. Открытие четырехвалентности углерода привело к появлению структурной химии (А. Кекуле, А. М. Бутлеров) и плоских моделей молекул, а в 70-х годах прошлого века в работах Я. Вант-Гоффа и Ж. А. Ле Беля были заложены теоретические основы стереохимии — науки о

¹ Обычно приводятся абсолютные значения U , хотя правильные значения отрицательны.

пространственном расположении атомов. Наиболее важным ее элементом были представления о тетраэдрической конфигурации четырех валентностей атома углерода.

В течение всего XIX столетия валентную связь изображали просто чертой между символами двух химических элементов, а физическая природа связывания была совершенно неизвестна. Как уже говорилось в предыдущем разделе, решающими событиями оказались открытие электрона и создание планетарной модели атома. Вслед за этим, почти одновременно с гипотезой В. Коссея, появляются работы Г. Льюиса (1916) и И. Лангмюра (1919), в которых даны основы современной электронной теории валентности. В работе Льюиса была предусмотрена возможность образования ионов при переносе электронов, однако центральным моментом было объяснение химической связи путем спаривания двух электронов, которыми обладают совместно два атома — партнеров связи. Например, при образовании молекулы Cl_2 происходит связывание электронов внешних оболочек и образование общей электронной пары двух атомов: $\text{:}\ddot{\text{Cl}} \text{ } \left[\overset{\ominus}{\text{}} \right] \text{ } \ddot{\text{Cl}}\text{:}$. При этом каждый атом хлора приобретает стабильную конфигурацию инертного газа (аргона).

Возникшее в таком виде понятие *ковалентной связи*¹ оказалось особенно плодотворным для органической химии, однако в 1920 г. эти представления были распространены Н. Сиджвиком и на неорганические соединения. Разгадать физическую природу ковалентной связи оказалось под силу только квантовой механике, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) объяснили связь в молекуле водорода H_2 появлением так называемого обменного взаимодействия в результате коллективизации двумя ядрами обоих электронов. Необходимыми условиями образования прочной ковалентной связи являются значительное перекрывание электронных облаков соседних атомов и наличие у них неспаренных электронов. Схематически образование подобной «плотности перекрывания» в про-

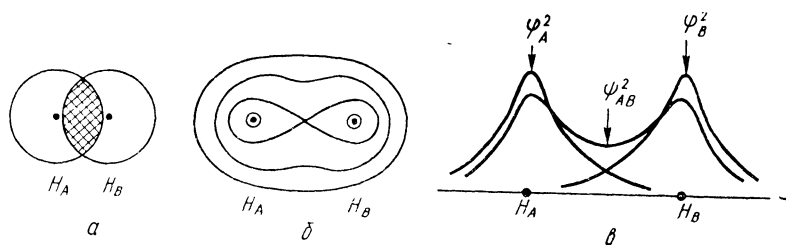


Рис. 14 Схема образования ковалентной связи между атомами водорода. *a* — перекрывание электронных оболочек; *б* — карта электронной плотности, *в* — сечение атомных (φ_A^2 , φ_B^2) и молекулярной (ψ_{AB}^2) электронных плотностей вдоль оси молекулы

межутке между двумя одинаковыми атомами с валентными *s*-электронами показано на рис. 14. Накопление электронной плот-

¹ Этот термин был впервые введен И. Лангмюром в 1919 г.

ности в межъядерной области относительно простого наложения атомных электронных плотностей является в конечном счете причиной их связывания.

Наиболее простое объяснение происхождения плотности перекрывания можно дать на основе метода молекулярных орбиталей в форме линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). В этом методе молекулярная орбиталь (МО) конструируется как сумма одноэлектронных атомных орбиталей (АО) каждого из связанных атомов: $\Psi_{AB} = \varphi_A + \varphi_B$. Поскольку электронная плотность характеризуется квадратом волновой функции, то для молекулы находим $\Psi_{AB}^2 = \varphi_A^2 + 2\varphi_A\varphi_B + \varphi_B^2$, а для атомов φ_A^2 и φ_B^2 . Нетрудно видеть, что по сравнению с простой суммой атомных электронных плотностей молекула (или двухэлектронная связь между атомами в кристалле) характеризуется дополнительной плотностью перекрывания $2\varphi_A\varphi_B$. Именно эта добавочная электронная плотность центрируется в области между атомами, и если атомы А и В хи-

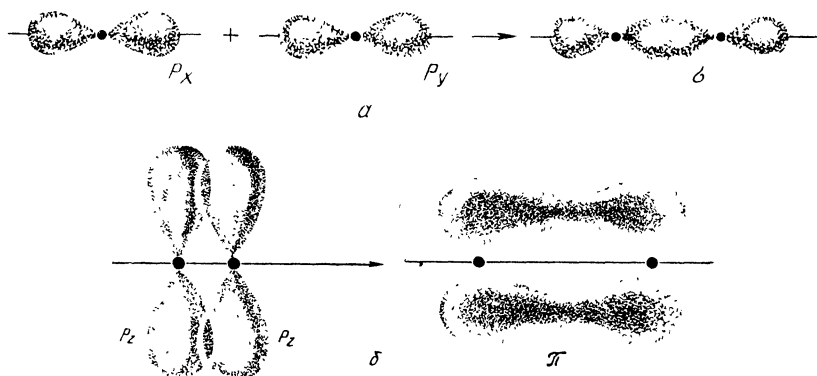


Рис. 15. Схема перекрывания и распределения валентных p -электронов: α — образование σ -связи; β — боковое перекрывание двух p -орбиталей при образовании π -связи

мически одинаковы, то точно посередине между ними, как мы видели на рис. 14. На рис. 15, α схематически показано перекрывание p -орбиталей двух одинаковых атомов, которое происходит, например, при образовании таких молекул, как F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Как было уже сказано, в итоге электронные оболочки атомов галогенов дополняются до замкнутых 8-электронных конфигураций и возможности их связывания этим исчерпываются. Поэтому конденсация гантелеподобных двухатомных молекул галогенов в кристаллы происходит только при низких температурах (например, Cl_2 при $-101^\circ C$, F_2 при $-220^\circ C$), когда тепловое движение молекул уже не может преодолеть тех незначительных по величине сил, которые связывают между собой молекулы в таком молекулярном кристалле (рис. 16). Природу этих сил мы рассмотрим в разд. 7.

При взаимодействии между собой атомов VIб или Vб подгрупп

Периодической системы, обладающих соответственно двумя и тремя неспаренными p -электронами, возникают две возможности. Первая из них реализуется при образовании линейных двухатомных молекул типа O_2 , N_2 , одна пара валентных p -электронов по одному от каждого из атомов образует ковалентную связь того же типа, который изображен на рис. 15, а. Такая связь называется σ -связью, в отличие от π -связей, которые возникают при боковом перекрывании пары орбиталей, ориентированных под углом 90° к первой паре (рис. 15, б). В молекуле O_2 образуются одна σ -связь и одна π -связь (такая связь называется двойной), а в молекуле N_2 — одна σ -связь и две π -связи (такая связь называется тройной). В подобных молекулах атомы приобретают стабильные конфигурации инертного газа (в данном случае — неона), и их валентные возможности этим исчерпываются.

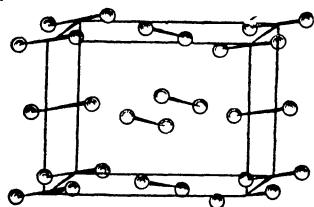


Рис. 16. Структура кристаллического хлора

Кратные связи — двойные, тройные, полуторные и др. — очень характерны для соединений углерода. Так, структурные формулы этана H_3C-CH_3 , этилена $H_2C=CH_2$ и ацетилена $HC\equiv CH$ означают наличие ординарной, двойной и тройной связей соответственно между двумя атомами углерода. В плоском бензольном кольце

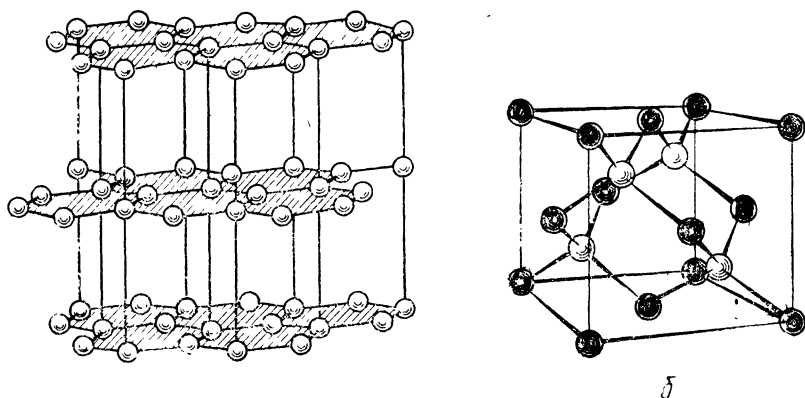


Рис. 17. Структура графита (а), структура алмаза (б)

C_6H_6 каждая связь между углеродными атомами может рассматриваться как полуторная в результате делокализации π -связей по всему кольцу, а в плоской гексагональной сетке из атомов углерода с тригональной гибридизацией sp^2 в кристалле графита (рис. 17, а) связи $C-C$ имеют кратность $4/3$, поскольку π -связи делокализованы по всей сетке. Длины связей, как мы увидим в следующей главе, зависят от кратности.

Более тяжелые атомы реже образуют кратные связи, чем атомы второго периода. Это связано с увеличением межатомных расстояний и менее эффективным перекрыванием орбиталей в π -связях. Поэтому атомы серы, например, предпочитают иметь не одного, а двух партнеров связи и полимеризоваться в бесконечные цепочки (как в аморфной сере) или кольцевые молекулы S_8 (как

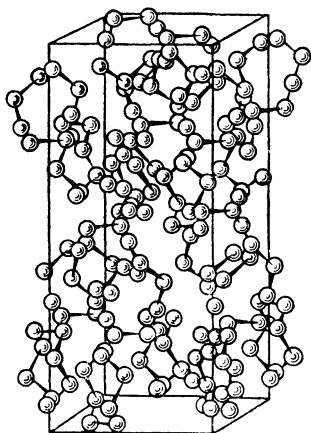


Рис. 18. Элементарная ячейка ромбической серы

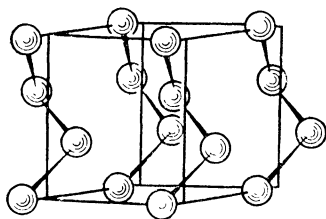


Рис. 19. Структура β -селена

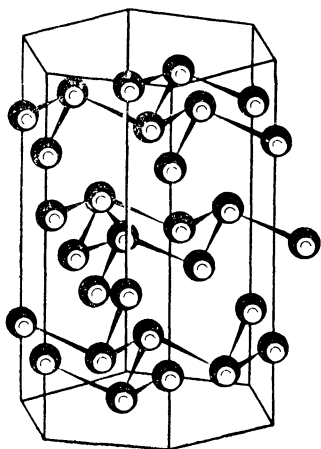


Рис 20 Структура мышьяка

в ромбической сере, рис. 18). Изогнутые цепочки характерны для структур селена и теллура (рис. 19). Все связи при этом ординарные σ -типа и углы между ними должны быть близки к 90° , если они образованы в результате перекрывания p -орбиталей. Действительно, экспериментальные значения валентных углов в ромбической сере составляют 106° , в кристаллах селена — 105° и теллура — 102° .

Атом V6 подгруппы с тремя валентными p -электронами может быть связан σ -связями с тремя подобными ему атомами, что приводит к двумерной полимеризации, как, например, в слоистых структурах черного фосфора, мышьяка, сурьмы (рис. 20). Валентные углы в гофрированных слоях кристаллов P составляют 100° , As 97° , Sb 96° , Bi 94° , т. е. близки к ожидаемому углу 90° . Другая возможность осуществляется в белом фосфоре, состоящем из тетраэдрических молекул P_4 : валентный угол P—P—P равен 60° .

Как уже отмечалось в гл. II, атомы IV группы, такие как углерод, кремний и другие, становятся четырехвалентными в результате перехода в валентное состояние. Согласно теории направленных валентностей Л. Полинга (1928), связывающие валентные ор-

битали образуются путем гибридизации s -, p -, d -, f -орбиталей. Гибридные орбитали характеризуются пространственной конфигурацией (см. табл. 4). Таким образом, типичная σ -связь между атомами углерода (кремния, германия) возникает в результате перекрывания тетраэдрических sp^3 -гибридных орбиталей, как в кристаллах алмаза и других элементов IVб подгруппы (см. рис. 17, б). Аналогичной кристаллической структурой обладают соединения между разными элементами IV группы, например карборунд SiC. Для структур типичных ковалентных кристаллов, которые были рассмотрены выше, справедливо *правило Юм-Розери*: число ближайших соседей $KЧ=8-N$, где N — номер группы Периодической системы. Иными словами, число соседей данного атома ($KЧ$) совпадает с его валентностью.

Другая модификация твердого углерода (графит) образуется в результате тригональной sp^2 -гибридизации C. Подобная структура (см. рис. 17, а) характерна и для нитрида бора BN, который при высоких давлениях переходит в гексагональную структуру типа вюртцита, тетраэдрическое окружение каждого из атомов которой указывает на их sp^3 -гибридизацию. Сказанное подтверждает, что sp^2 - и sp^3 -гибридные орбитали не являются исключительной принадлежностью атомов IV группы, они возможны и для соседних атомов III и V групп. На самом деле этот путь образования существенно ковалентных связей еще более распространен, как мы увидим уже в следующем разделе.

Энергия сцепления атомов, связанных ковалентно, измеряется в процессе диссоциации молекулы или сублимации кристалла с образованием одноатомного газа. Поэтому энергию сцепления ковалентного кристалла можно назвать *энергией атомизации*, чтобы отличать ее от энергии ионной решетки, которая выделяется при образовании кристалла из газа ионов.

Проблема теоретического расчета энергии ковалентной связи очень сложна, так как она сталкивается с трудностями решения квантовомеханической задачи многих частиц. Эта задача с большой точностью решена только для простейших молекул H_2^+ и H_2 с одним и двумя электронами; с ростом числа электронов ошибки быстро возрастают, так как энергия сцепления — лишь малая доля общей электронной энергии системы. Так, полная электронно-ядерная энергия восьмиелектронной молекулы Be_2 составляет 3449 эВ, а энергия разрыва связи только 0,6 эВ, т. е. 0,02%. Даже для молекулы N_2 , в которой связь тройная и энергия диссоциации достигает 228 ккал (почти 10 эВ), она составляет всего 0,3% полной энергии. В то же время предельная точность расчетов по наиболее распространенному в квантовой химии методу самосогласованного поля Хартри — Фока позволяет получить 98—99% полной энергии, т. е. ошибка практически всегда больше по величине, чем энергия связи.

В кристаллах связь осуществляется благодаря взаимодействию огромного количества электронов и ядер. Поэтому задача расчета его энергии многократно усложняется. Так, лучшие неэмпириче-

ские расчеты энергии атомизации кристалла ВN со структурой типа сфалерита дают около 60% экспериментальной величины (300 ккал), составляющей 0,5% полной энергии этого кристалла, в котором на молекулярную единицу приходится всего 12 электронов. Для кристаллов, состоящих из более тяжелых атомов, соотношение между энергией атомизации и полной электронной энергией будет еще более неблагоприятным.

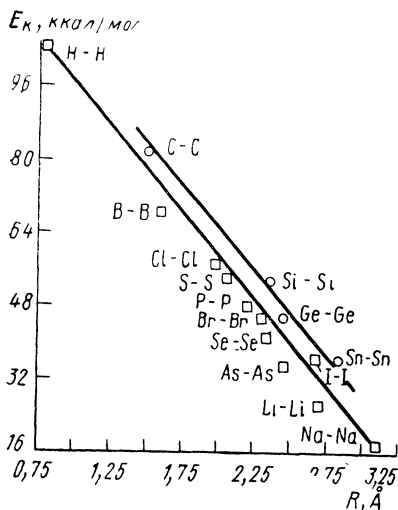


Рис. 21. Зависимость энергий ординарной ковалентной связи от межатомного расстояния

но видеть, что π -связи заметно слабее σ -связей, причем вторая π -связь слабее первой¹.

Изменение энергии отдельной связи при изменении межатомного расстояния ΔR обычно передается с помощью функции Морзе:

$$\Delta E(R) = D(1 - e^{-\sigma \Delta R})^2. \quad (12)$$

Здесь D — энергия диссоциации ($D_0 = -E_0$), $\sigma = \sqrt{k/2D}$, где k — силовая константа связи, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна квадрату длины связи: $k = m/R_0^2$ (в так называемом гармоническом приближении).

3. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

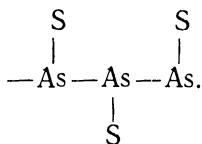
Если в ковалентной связи электроны предоставляются и разделяются поровну всеми атомами, то *донорно-акцепторная* связь образуется, когда один из партнеров располагает неподеленной (L) парой электронов, а другой — свободной (вакантной) валент-

¹ Ослабление π -связи компенсируется укорочением кратной связи по сравнению с простой σ -связью. Так, энергии простой, двойной и тройной связей между C и N составляют 73,142 и 210 ккал/моль, т. е. находятся в отношении примерно 1 : 2 : 3 в связи с укорочением длины связи в этом ряду на 0,35 А.

ной орбиталью. Тогда первый из них является донором, а второй — акцептором электронов. В результате химического взаимодействия электронная L-пара (пары) переходит (переходят) в совместное владение обоими партнерами. Следовательно, результат оказывается практически тот же самый, что и при образовании ковалентной связи. Поэтому донорно-акцепторный тип связывания является, скорее, способом описания, чем отражением какого-то особого механизма взаимодействия.

Рассмотрим с донорно-акцепторных позиций связь в кристалле сфалерита ZnS . Замкнутая аргоноподобная оболочка атома S образуется, если Zn передает ему свои два валентных электрона: формально при этом образуются ионы Zn^{2+} и S^{2-} . Каждая частица S^{2-} является донором, обладающим четырьмя неподеленными парами электронов, а Zn^{2+} — акцептором с четырьмя вакантными *s*- и *p*-орбиталями. Теперь надо осуществить sp^3 -гибридизацию валентной оболочки S^{2-} и в порядке «донорской помощи» передать по одной электронной паре четырем ближайшим соседям — атомам Zn^{2+} . Каждый из них получает, таким образом, восемь электронов от своих четырех соседей и приобретает законченную 18-электронную оболочку криптонового типа. В результате такой «взаимной услуги» оба партнера заполняют свои электронные оболочки и связываются по донорно-акцепторному механизму существенно ковалентной связью в структуре типа алмаза.

Весьма своеобразна архитектура связей в алмазоподобной структуре лаутита $CuAsS$. Все атомы находятся в тетраэдрической координации, но с разным окружением: вокруг As — $2As+S+Cu$, вокруг S — $3Cu+As$ и вокруг Cu — $As+3S$. Таким образом атомы As образуют зигзагообразные (с тетраэдрическими углами) цепочки, дополненные сбоку выступами из атомов S:



Трехвалентные атомы As насыщают две свои валентности в ковалентных связях друг с другом. Наиболее электроотрицательный из всех трех видов атомов S выступает в качестве акцептора, привлекая для завершения своей электронной оболочки один электрон от Cu и еще один — от As. Формально построенный таким путем ион S^{2-} делается электроположительным, становится донором и «раздает» электронные пары своим соседям, одну — As, а три — Cu. Недостающую пару электронов Cu получает от As, и вокруг всех атомов создаются устойчивые электронные ансамбли.

Нетрудно заметить, однако, что донорно-акцепторные связи образуются неодинаковыми атомами, и поэтому не совсем строго было бы рассматривать их как чисто ковалентные (об отклонениях от предельных типов связи более подробно будет сказано в разделах 4 и 6 этой главы).

Обратим также внимание на то, что донорно-акцепторное взаимодействие является типичным кислотно-основным взаимодействием. Действительно, с точки зрения обобщенной теории кислот и оснований (см. гл. II) любую частицу — донора электронов — можно рассматривать как основание, а любую другую частицу — акцептора электронов — как кислоту. Поэтому и само взаимодействие частицы с «избытком» электронов (донор) и частицы с «недостатком» электронов (акцептор) возникает как результат нейтрализации противоположных по свойствам основания и кислоты. Такая нейтрализация осуществляется при переходе валентных электронов в совместное пользование, хотя разделение их в точности поровну необязательно.

4. СВЯЗИ, ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ МЕЖДУ ИОННЫМИ И КОВАЛЕНТНЫМИ. СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ СВЯЗИ

Как уже было сказано, донорно-акцепторные связи образуются между неодинаковыми атомами и поэтому не могут быть предельно ковалентными: электронная пара в большой степени должна принадлежать одному из партнеров. Это справедливо во всех случаях, когда свойства связанных друг с другом атомов различны. Если такое различие очень велико (свойства атомов полярны), возникает ионная связь, описанная в разд. I этой главы.

Для того чтобы охватить все возможные переходы между предельно ионной и предельно ковалентной связями, Л. Полинг ввел в 1933 г. понятие степени ионности химической связи, которая может изменяться от 1 или 100% для первого случая до 0 — для второго. Он заметил, что энергия диссоциации связи А—В больше (по абсолютной величине), чем полусумма энергий диссоциации ковалентных связей А—А и В—В на некоторую величину Δ :

$$\Delta = D_{AB} - \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}), \quad (13)$$

которую можно связать с разностью электроотрицательностей (ЭО) χ_A и χ_B следующим простым уравнением (если Δ выразить в эВ):

$$0,208\sqrt{\Delta} = \chi_A - \chi_B. \quad (14)$$

Оно позволяет приписать отдельным элементам эмпирические значения ЭО, которые, по Полингу, характеризуют способность атома в молекуле (кристалле) притягивать к себе электроны. На основе уравнения (14) Полинг построил термохимическую шкалу ЭО, выбрав произвольную точку отсчета таким образом, чтобы ЭО элементов второго периода от С до F были в диапазоне от 2,5 до 4,0. Полная эмпирическая система ЭО с учетом более поздних данных приводится в табл. 9. В ней принято во внимание, что ЭО зависит от валентности: например, для Mn ЭО изменяется от 1,4 до 2,5 при изменении его формальной валентности от II до VII.

Отметим, что между ЭО Полинга $\chi_{\text{П}}$ и орбитальной ЭО Малликена $\chi_{\text{М}}$ существует приближенная пропорциональность

$$\chi_{\text{П}} = \chi_{\text{М}}/2,7.$$

Например: $\chi_{\text{П}}(\text{Li}) = 1,0$, а $\chi_{\text{М}}(\text{Li}) = (I_{\text{Li}} + F_{\text{Li}})/2 = (5,4 + 0,4)/2 = 2,9$; $\chi_{\text{П}}(\text{F}) = 4,0$, а $\chi_{\text{М}}(\text{F}) = (17,4 + 3,5)/2 = 10,5$ и $\chi_{\text{М}}(\text{F})/\chi_{\text{П}}(\text{F}) = 2,6$ и т. д.

Используя далее корреляцию между дипольными моментами

Таблица 9

Сводная таблица электроотрицательностей элементов (по шкале Л. Полинга)

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	Cr VI	2,4	Tc V	1,9	Os III	2,0
Li	1,0	Mn II	1,4	Tc VII	2,3	Os IV	2,1
Be	1,6	Mn III	1,5	Ru III	2,0	Os VIII	2,4
B	2,0	Mn IV	2,1	Ru IV	2,1	Ir	2,1
C	2,6	Mn VII	2,5	Rh	2,1	Pt II	2,1
N	3,0	Fe II	1,8	Pd	2,1	Pt IV	2,2
O	3,1	Fe III	1,9	Ag	1,9	Pt VI	2,6
F	4,0	Co II	1,8	Cd	1,7	Au	2,3
Na	0,9	Ni II	1,8	In	1,8	Hg	2,0
Mg	1,2	Cu I	1,8	Sn II	1,8	Tl	1,4
Al	1,6	Cu II	2,0	Sn IV	2,0	Tl III	1,9
Si	1,9	Zn	1,6	Sb III	1,9	Pb II	1,8
P	2,2	Ga	1,7	Sb V	2,2	Pb IV	2,1
S	2,6	Ge	2,0	Te	2,3	Bi III	2,0
Cl	3,2	As	2,1	I	2,6	Bi V	2,2
K	0,8	Se	2,5	Cs	0,7	Po	2,2
Ca	1,1	Br	3,0	Ba	0,9	At	2,3
Sc	1,3	Rb	0,8	La	1,1	Fr	0,7
Ti II	1,4	Sr	1,0	TR } Lu	1,2	Ra	0,9
Ti III	1,6	Y	1,2	Hf	1,4	Ac	1,1
V III	1,5	Zr II	1,3	Ta	1,5	U IV	1,4
V IV	1,7	Zr IV	1,5	W IV	1,6	U VI	1,9
V V	1,9	Nb	1,6	W VI	2,2		
Cr II	1,5	Mo IV	1,7	Re V	1,9		
Cr III	1,6	Mo VI	2,3	Re VII	2,1		

некоторых молекул типа АВ и разностью ЭО ($\Delta\chi = \chi_{\text{А}} - \chi_{\text{В}}$), Полинг предложил следующее уравнение для оценки степени ионности связи:

$$\varepsilon(\text{AB}) : \varepsilon(\text{AB}) = 1 - \xi = 1 - \exp(-\Delta\chi^2/4). \quad (15)$$

Здесь ξ — степень ковалентности (гомеополярности). Уравнение (15) можно применить и для существенно ковалентных кристаллов, которые подчиняются правилу Юм-Розери: первое координационное (КЧ) число совпадает с формальной валентностью. Например, в BN со структурой типа графита КЧ=3, как и валентности В и N в этом кристалле. Тогда $\varepsilon(\text{BN}) = 1 - \exp[-(3,0 - 2,0)^2/4] = 1 - \exp(-0,25) = 0,22$. Другими словами, связь в BN имеет 22% ионного характера.

Однако в более ионных кристаллах КЧ обычно больше фор-

мальной валентности. Для подобных случаев Полинг предложил следующую схему оценки валентности ϵ' . В кристалле АВ с координационным числом ν и валентностями атомов z ковалентность каждой связи в z/ν раз меньше, чем найденная по уравнению (15). Тогда получаем

$$\epsilon' = 1 - z/\nu \exp(-\Delta\chi^2/4). \quad (16)$$

Например, для кристалла LiF $z=1$, $\nu=6$. Выбрав ЭО Li и F из табл. 9, находим $\epsilon(\text{LiF})=0,90$, $\epsilon'(\text{LiF})=0,98$. Значение ϵ считается подходящей оценкой степени ионности связи для молекулы LiF, а ϵ' — для кристалла. Таким образом, существенно ионные соединения в кристаллическом состоянии проявляют большую ионность, чем в газообразном (молекулярном).

Другой подход к оценке степени ионности в кристаллах основан на использовании концепции орбитальных ЭО (см. гл. II, разд. 6) и принципе минимума энергии взаимодействия. Перенос заряда ϵ от А к В требует затраты энергии $\left(\frac{d\Delta E_A}{d\epsilon_A}\right)\epsilon_A$ и освобождает энергию $\left(\frac{d\Delta E_B}{d\epsilon_B}\right)\epsilon_B$. Равновесие достигается, когда перенос заряда не влечет изменения энергии, т. е.

$$\Delta E = \frac{d\Delta E_A}{d\epsilon_A} \epsilon_A + \frac{d\Delta E_B}{d\epsilon_B} \epsilon_B = 0. \quad (17)$$

Поскольку должно выполняться условие электронейтральности молекулы (или кристалла), т. е. $\epsilon_A = -\epsilon_B$, получаем $\frac{d\Delta E_A}{d\epsilon_A} = \frac{d\Delta E_B}{d\epsilon_B}$ и по определению (2) $\chi_A(\epsilon) = \chi_B(\epsilon)$. Это равенство выражает принцип выравнивания ЭО (Сандерсон, 1960; Хинце и Джаффе, 1962), согласно которому ЭО всех атомов в соединении (кристалле) должны выравниваться. Подставляя (3),¹ нетрудно найти равновесное значение степени ионности связи

$$\epsilon = (\chi_A - \chi_B) / (I_A - F_A + I_B - F_B).$$

Это уравнение дает слишком низкие значения степени ионности по сравнению с эмпирическим уравнением Полинга (15), потому что в рассмотренной выше схеме игнорируются все виды изменения энергии в процессе образования связи, кроме энергии переноса заряда от катиона к аниону. Учитывая приближенно межатомные взаимодействия в полуэмпирическом методе МО ЛКАО (Урусов, 1966) получим другое выражение принципа выравнивания ЭО:

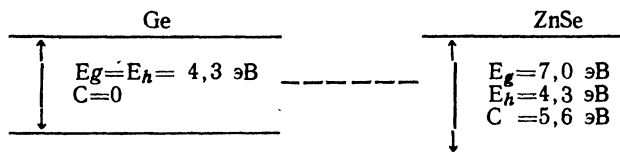
$$\begin{aligned} \epsilon &= 2(\chi_A - \chi_B) / (I_A - F_A + I_B - F_B) = \\ &= (I_A + F_A - I_B - F_B) / (I_A - F_A + I_B - F_B), \end{aligned} \quad (18)$$

которое отличается от (18) множителем 2. Оно дает весьма близкое совпадение с оценками ϵ по уравнению Полинга. Например, по (15) $\epsilon(\text{HCl})=0,22$, по (18) $\epsilon(\text{HCl})=0,18$, по (15)

¹ В этом случае степень ионности связи ϵ численно совпадает со степенью ионизации атома i .

$\epsilon(\text{LiF})=0,90$, по (18) $\epsilon(\text{LiF})=0,83$. Для перехода к кристаллическим степеням ионности ϵ пригодно соотношение типа (16), например $\epsilon'(\text{LiF})=0,97$ (по Полингу $\epsilon'(\text{LiF})=0,98$).

Еще один способ оценки степени ионности кристаллов принадлежит Дж. Филлипсу (1970). Он провел квантовомеханический анализ электронной структуры диэлектриков и нашел, что ширина запрещенной зоны E_g может быть выражена с помощью двух составляющих E_h и C : $E_g^2 = E_h^2 + C^2$, где E_h — ширина энергетической щели для изоэлектронного ковалентного кристалла (например Ge, если рассматривается кристалл ZnSe), C — ионный вклад за счет переноса заряда ($C=0$ для ковалентного кристалла). На схеме внизу показан пример оценки E_h и C для ZnSe:



По определению Филлипса, степени ионности или ковалентности получаются из соотношений:

$$\epsilon = C^2/E_g^2, \quad \xi = E_h^2/E_g^2. \quad (19)$$

В случае ZnSe находим $\epsilon = 5,6^2/7,0^2 = 0,64$. В табл. 10 на некоторых примерах проводится сопоставление оценок степени ионности кри-

Таблица 10

Сопоставление различных оценок степени ионности некоторых кристаллов АВ

Кристалл	$\epsilon'_п$	$\epsilon'_у$	$\epsilon'_ф$	$\epsilon'_к$	Кристалл	$\epsilon'_п$	$\epsilon'_у$	$\epsilon'_ф$	$\epsilon'_к$
BN	0,42	0,27	0,256	0,35	CuCl	0,82	0,87	0,746	0,85
BeO	0,81	0,63	0,602	0,64	SrO	0,93	0,84	0,926	—
LiF	0,98	0,97	0,915	—	GaAs	0,26	0,37	0,310	0,37
MgO	0,88	0,79	0,841	—	ZnSe	0,57	0,57	0,676	0,64
AlP	0,25	0,39	0,307	0,37	CdS	0,59	0,61	0,685	0,63
NaCl	0,94	0,95	0,935	—	AgCl	0,82	0,89	0,856	—
KF	0,99	0,98	0,955	—	InSb	0,25	0,37	0,321	0,37
ZnS	0,59	0,58	0,623	0,61	RbI	0,92	0,96	0,951	—

сталлов по уравнению Полинга (16) $\epsilon'_п$, уравнению (18) $\epsilon'_у$ и уравнению Филлипса (19) $\epsilon'_ф$. Даны также результаты расчета Ч. Коулсона (1962) по методу валентных связей $\epsilon'_к$.

Совершенно независимые друг от друга способы определения степеней ионности связи в кристаллах дают похожие результаты. Это указывает на объективный характер поисков меры отклонения от предельно ионного типа связи.

Можно без труда качественно определить изменение (рост или уменьшение) степени ионности связи в рядах соединений с одним общим атомом, например в ряду MX при замене только M (или только X). Тогда, очевидно, степень ионности будет тем меньше,

чем больше ЭО (M) или чем выше потенциал ионизации I (M). В табл. 11 на примере йодидов ряда металлов показано, что разность Δ между экспериментальными U_3 и теоретическими U_T значениями энергий решеток увеличивается с ростом ΣI (M). Это означает, что ионная модель тем менее пригодна для оценки U , чем больше ковалентность связи.

Экспериментальное определение U становится невозможным, когда аниону приписывается заряд -2 , -3 и т. п. Как было отмечено в гл. II, ни один атом не имеет сродства ко второму и тем более третьему электронам. Поэтому значения сродства кис-

Таблица 11

Сравнение теоретических и экспериментальных энергий решеток некоторых йодидов, ккал/моль

Кристалл	$I(M)$	U_3	U_T	Δ	Кристалл	$I(M)$	U_3	U_T	Δ
CsI	89,8	143	143	0	AgI	174,7	214	190	24
RbI	96,3	149	148	1	CuI	178,1	229	199	30
KI	100,0	156	152	4	MgI ₂	522,8	547	519	28
NaI	118,5	167	164	3	CdI ₂	595,6	583	514	79
TI	140,8	168	159	9					

лорода, серы, селена к двум, азота к трем электронам обычно рассчитывают как неизвестные в цикле Борна — Габера (11), где значения U подставляются из теоретических уравнений (10). Эти значения сродства оказываются большими отрицательными и, следовательно, фиктивными величинами: для O^{2-} -210 , для S^{2-} -104 , для Se^{2-} -137 , для N^{3-} -510 ккал и т. п.

Поэтому для всех кристаллов, кроме галогенидов и гидридов, экспериментально можно определить только *энергию атомизации* E , которая выделяется при образовании кристалла из газа атомов, в соответствии с термохимическим циклом:

$$E = \Delta H_f + \sum_m \Delta H_{ат.} \quad (20)$$

Если сопоставить его с циклом Борна — Габера (11), то нетрудно найти соотношение между E и U :

$$U - E = -\Sigma I + \Sigma F.$$

Можно видеть, что разность между энергией решетки и энергией атомизации равна алгебраической сумме потенциалов ионизации и сродства к электрону всех атомов в кристалле. Как было показано выше, чем больше $|\Sigma I|$ в некотором закономерном ряду соединений, тем более ковалентна связь. Действительно, при неизменном анионном составе $U - E = -\Sigma I + \text{const}$.

В отличие от энергии решетки энергия атомизации может быть найдена из опыта по уравнению (20) для любого типа кристаллов. Однако проблема теоретического расчета энергии атомизации сталкивается с рядом трудностей. Сейчас ясно, что она должна

состоять из нескольких основных вкладов:

$$E = E_{\text{и}} + E_{\text{к}} + \Delta E + E_{\text{в}}, \quad (21)$$

где $E_{\text{и}}$ — эффективная ионная энергия, $E_{\text{к}}$ — ковалентная энергия, ΔE — энергия переноса заряда. Всегда присутствует также и относительно небольшая ван-дер-ваальсова энергия $E_{\text{в}}$ (см. ниже). Иногда необходимо учитывать и ион-дипольные взаимодействия, например энергию анионной поляризации для слоистых структур и т. п.

Эффективную ионную энергию $E_{\text{и}}$ можно оценить, уменьшая энергию решетки U пропорционально квадрату степени ионности ϵ^2 : $E_{\text{и}} = \epsilon^2 U$. Энергию переноса заряда ΔE от катиона к аниону найдем, суммируя изменение энергии катионов и анионов в процессе частичной ионизации (см. гл. II, разд. 6).

Наибольшие трудности связаны с вычислением ковалентной энергии, поскольку этот эффект связан с плотностью перекрывания электронных облаков атомов и имеет принципиально квантовомеханический характер. Приближенная оценка возможна по полуэмпирическому соотношению $E_{\text{к}} = -(1 - \epsilon^2)^{1/2} D$, где D — энергия диссоциации ковалентной связи, которую, в свою очередь, можно найти по постулату о среднеарифметическом (13): $D_{\text{AB}} = \frac{1}{2}(D_{\text{AA}} + D_{\text{BB}})$. Уравнение (12) позволяет учесть изменение $E_{\text{к}}$ при изменении R .

Итак, все слагаемые уравнения (21) зависят от степени ионности ϵ и от межатомного расстояния R . Поэтому энергию атомизации E можно минимизировать в отношении обоих параметров, решая систему из двух уравнений:

$$(\partial E / \partial \epsilon)_{R_0} = 0; \quad (\partial E / \partial R)_{\epsilon_0} = 0$$

и затем найти E_0 , отвечающую равновесным значениям ϵ_0 , R_0 . В табл. 12 приведены некоторые результаты подобных расчетов.

Таблица 12

Степени ионности и энергии атомизации (ккал/моль) некоторых галогенидных кристаллов

Кристалл	ϵ	E_{T}	$E_{\text{э}}$	ΔE	Кристалл	ϵ	E_{T}	$E_{\text{э}}$	ΔE
LiF	0,986	199,2	201,5	2,3	MgF ₂	0,98	344,5	343,1	- 1,4
LiI	0,971	120,9	128,3	7,4	MgCl ₂	0,93	243,5	248,2	4,7
NaCl	0,966	150,4	151,9	1,5	MgI ₂	0,82	155,6	169,9	14,3
NaBr	0,971	134,7	138,5	0,8	CdF ₂	0,93	218,1	232,7	14,6
KF	0,972	173,0	174,5	1,5	SrCl ₂	0,96	301,4	298,2	- 3,2
KCl	0,969	153,2	154,5	1,3	PbCl ₂	0,75	196,9	191,2	- 5,7
					CdI ₂	0,57	104,7	127,5	22,8

Для галогенидов двухвалентных металлов, образующих слоистые структуры (MgCl₂, MgI₂, CdI₂), учтен также вклад анионной поляризации в расчетах $E_{\text{и}}$ и U (см. табл. 11). Сравнение рассчитан-

ных E_T и экспериментальных E_3 значений показывает, в общем, хорошее согласие. Оно ухудшается для существенно ковалентных кристаллов (MgI_2 , CdI_2), вероятно, из-за неточности значений ϵ , однако остается много лучше, чем согласие между собой рассчитанных и экспериментальных значений энергии решетки (ср. с табл. 11). Так, $\Delta U = U_3 - U_T$ для CdI_2 достигает 80 ккал, что составляет около 15% энергии решетки и почти 60% энергии атомизации.

5. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

Строение таких молекул, как Li_2 , Na_2 и другие, очень похоже на строение молекулы H_2 . Поэтому можно заключить, что в парах атомы типичных металлов связываются друг с другом ковалентными связями. Их энергия подчиняется общей для других ковалентных молекул зависимости от межатомного расстояния (см. рис. 21).

Иное положение возникает при конденсации молекул и образовании кристалла. Результатом должно быть появление огромного числа нелокализованных, или многоцентровых, орбиталей, которые захватывают весь кристалл. Когда вступает во взаимодействие число атомов порядка числа Авогадро, то оно описывается подобным же числом орбиталей, каждая из которых может быть занята по принципу Паули не более чем двумя электронами. Поэтому дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в полосу, энергетическую зону, как показано на рис. 22. Внут-

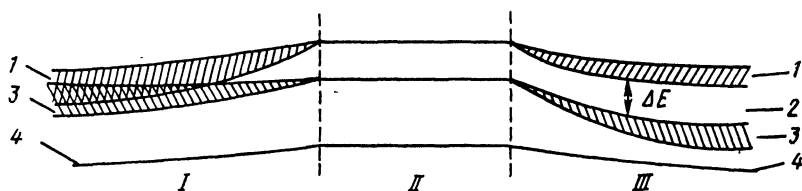


Рис. 22. Схема взаимного расположения энергетических зон: I — металла, III — полупроводника и диэлектрика; 1 — зона проводимости, 2 — запрещенная зона, 3 — валентная зона, 4 — внутренний уровень. II — уровни изолированного атома

ренние электроны атомов почти не взаимодействуют, их остовы мало перекрываются, и соответствующая зона слабо расщепляется. Поэтому внутренние электроны атомов остаются локализованными у своих ядер. Валентные электроны, наоборот, сильно взаимодействуют, и соответствующие энергетические уровни занимают широкую полосу — валентную зону. Над ней находится зона, которая может быть потенциально занята электронами и образуется из совокупности несвязывающих орбиталей, — зона проводи-

мости. Если между ними существует энергетическая щель, не занятая электронами, то она называется *запрещенной зоной*; ее ширина обозначается E_g (или ΔE).

Валентная зона не перекрывается с зоной проводимости, когда величина E_g существенно больше тепловой энергии (при комнатной температуре $\sim 0,1$ эВ). Этому случаю отвечает образование диэлектриков и полупроводников. Типичные диэлектрики есть как среди ионных кристаллов, например LiF и CaF₂ ($E_g = 12$ эВ), так и среди ковалентных кристаллов, например алмаз ($E_g = 5,3$ эВ).

Типичные полупроводники — кристаллы со структурами типа алмаза-сфалерита: Ge (0,75), Si (1,12), AlSb (1,60), CdS (2,3 эВ). На границе между полупроводниками и диэлектриками находится карбид кремния SiC (3 эВ). В рассмотренных случаях валентная зона кристалла занята полностью. Например, в случае ионного диэлектрика (LiF, CaF₂, MgO, NaCl и др.) валентная зона заполнена электронами, локализованными на анионах, а пустая зона проводимости связана с вакантными орбиталями катионов. В алмазе и полупроводниках с подобной ему структурой валентная зона полностью занята электронами, которые можно рассматривать как локализованные на двухэлектронных связях, образованных направленными гибридными sp^3 -орбиталями атомов. Теперь становится понятным, почему все ковалентные твердые тела, подчиняющиеся правилу Юм-Розери $KЧ=8-N$, не могут быть проводниками. Действительно, если выполняется это правило, каждый атом получает возможность укомплектовать свой электронный октет с помощью ковалентных или существенно ковалентных связей и валентная зона оказывается полностью занятой.

Валентная зона подобным же образом полностью занята в кристалле серого олова α -Sn со структурой алмаза. Однако E_g составляет только 0,1 эВ, что почти равняется величине тепловой энергии при комнатной температуре. Поэтому большое число электронов из валентной зоны перескакивает в зону проводимости, где они коллективизируются всеми атомами кристалла. По этой причине олово легко теряет устойчивость в структуре типа алмаза и α -Sn при 18°С переходит в β -Sn с тетрагональной структурой и типичными металлическими свойствами. В этой модификации зона проводимости перекрывается с валентной зоной, как показано на рис. 22, и электроны переходят без энергии активации на свободные состояния зоны проводимости.

Однако наиболее типичны металлы, в которых валентная зона заполнена не нацело. Таковы щелочные и щелочноземельные металлы, у которых p -состояния валентной оболочки полностью или частично свободны. И в этом случае зона проводимости может перекрываться с валентной зоной, и тогда даже при самых низких температурах электроны коллективизируются всем кристаллом и передвигаются по свободным квантовым состояниям зоны проводимости при наложении электрического поля.

Коллективизацию электронов в металлическом кристалле часто представляют следующим образом: положительно заряженные ос-

товы атомов «плавают» в отрицательно заряженном «электронном газе», оставаясь, однако, в узлах кристаллической решетки. Структура типичного металла не обнаруживает поэтому признаков направленности связи и либо подчиняется законам плотнейших упаковок, либо приближается к ним. Действительно, из 60 типичных металлов Периодической системы 40 кристаллизуются в плотнейшей кубической (рис. 23 а, б) или гексагональной (рис. 23, д, е) структурах с $KЧ=12$, а еще 15 — в объемноцентрированной кубической с $KЧ=8+6$, которая приближается к пер-

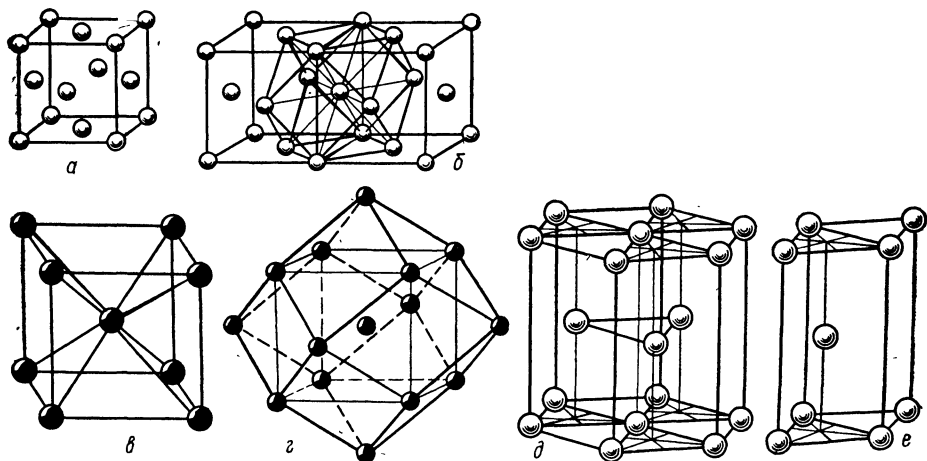


Рис. 23. Типичные структуры металлов:

а, б — Cu (ГЦК — гранецентрированная кубическая упаковка); в, з — α -Fe (ОЦК — объемноцентрированная кубическая упаковка); д, е — Mg (ПГУ — плотнейшая гексагональная упаковка). а, в, е — элементарные ячейки

вым по компактности упаковки (68% по сравнению с 74%) (рис. 23 в, з). Таким образом, доля металлов с плотнейшими и плотными упаковками атомов в структуре превышает 90%.

Энергию взаимодействия атомов в типичном металле можно рассмотреть условно с позиций ионной модели, если считать, что электростатическое притяжение остовов и электронов приводит к возникновению сил притяжения. Чтобы провести численные оценки энергии сублимации такого металла, электроны проводимости нужно мысленно локализовать в областях между остовами металла. Как известно (см. гл. V), в плотнейших упаковках из N атомов имеется N октаэдрических и $2N$ тетраэдрических пустот. Если электроны статистически занимают все эти промежутки между остовами атомов, то для одной трети электронов постоянная Маделунга приближается к 1,75, как в структуре типа NaCl, а для двух третей — к 1,63, как в структуре типа ZnS, среднее значение близко, таким образом, к 1,67.

В рассматриваемой «ионной» модели металла притяжение можно оценить по уравнению $U = -\frac{2Az^2}{R}$, где z — заряд остова, R — межатомное расстояние, $R/2$ (радиус атома) — наиболее «вероятное» расстояние остов — электрон. Силы притяжения должны при некотором $R=R_0$ уравниваться силами отталкивания иного происхождения. Отталкивание между атомами можно считать обусловленным кинетическим движением электронного газа (Френкель, 1928). Тогда силы отталкивания в металле сводятся к давлению электронного газа, зависящему от его плотности, но не от температуры. При предположении о чисто кинетической природе сил отталкивания в металлах энергия решетки металла представляется в виде

$$U = -\frac{2Az^2}{R} + \frac{B}{R^2},$$

и поскольку в состоянии равновесия кинетическая энергия составляет половину потенциальной (теорема вириала), то получим окончательно

$$U_0 = -Az^2/R_0.$$

Для щелочных металлов $A=1,67$, $z=1$, и если R_0 выражается в Å, то $U_0 = -555/R_0$ (ккал/моль), учитывая, что $Ne^2/\text{Å} = 332$ ккал/моль.

В табл. 13 рассчитанная теплота сублимации металла ($S_T = U_0 - I$) сравнивается с экспериментом. Вычитанием I из U_0

Таблица 13

Экспериментальные и рассчитанные по ионной модели энергии сублимации щелочных металлов (ккал/моль)

Металл	$R_0, \text{Å}$	S_3	U_0	I	S_T
Li	3,03	48	183	124	59
Na	3,71	26	150	118	32
K	4,62	21,5	120	100	20
Rb	4,87	20	114	96	18
Cs	5,27	19	105	90	15

учитывается тот факт, что в газовой фазе присутствуют не ионы и электроны, а атомы.

Можно видеть, что кинетическая модель отталкивания дает правильные по порядку значения энергии сцепления, но ошибки имеют разные знаки для легких (Li, Na) и тяжелых (Rb, Cs) щелочных металлов. Совпадение будет лучше, если учесть, что для движения электронов существует некоторый запрещенный объем, занятый остовами атомов (Райс, 1933). Почти столь же хорошо ионная модель притяжения и кинетическая модель отталкивания работают и для щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), но для других металлов, например для семейства Fe или подгруппы Cu, результаты неудовлетворительны.

Это связано с тем, что в таких случаях следует учитывать взаимодействие между d -электронами соседних атомов. Если внутренние электроны ($2p^6$) атомов в металлическом Na не взаимодействуют друг с другом, то $3d$ -электроны металлического Ni нельзя рассматривать как внутренние, не участвующие в связях. Объяснение этого состоит в том, что электронные плотности $3d$ -электронов соседних атомов Ni в кристалле перекрываются гораздо сильнее, чем орбитали $2p$ -электронов Na в кристалле натрия.

Доказательства такого взаимодействия можно найти из магнитных свойств металлического Ni, атомы которого имеют не до конца заполненную $3d$ -оболочку. В ферромагнитном Ni на один атом приходится момент, равный 0,6 магнетона Бора, что отвечает заселенности слоя $3d^{9,4}$. Это указывает на участие d -электронов в связывании атомов металла и образовании d -зон.

Тем не менее переходные металлы, как правило, обладают типичными металлическими свойствами (электро- и теплопроводность, ковкость и т. п.) и структурами, которые описываются одной из плотнейших или плотных упаковок. Но существует группа простых веществ, свойства которых указывают на их переходный характер между чисто металлическими и чисто ковалентными соединениями (полуметаллы, металлоиды).

6. ПЕРЕХОД ОТ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ К КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Хотя почти 90% всех металлов кристаллизуется в одном из трех наиболее плотно упакованных структурных типов, среди них имеется несколько других структур, которые можно трактовать как свидетельствующие о частичном влиянии направленных ковалентных связей.

Так, плотнейшая гексагональная упаковка (ПГУ — структурный тип Mg) с идеальным отношением параметров элементарной ячейки $c/a=1,633$ (a —Co) может претерпеть существенные искажения. Если обычно отношение c/a лишь немного отличается от идеального (1,57—1,65), то для структур Zn и Cd оно заметно увеличено и достигает 1,86 и 1,89 соответственно. Каждый атом в этих структурах имеет шесть ближайших соседей в том же слое, шесть других атомов в соседних слоях располагаются несколько дальше: координационное число здесь не 12, как в структуре Mg, а $6+6$. Эти структуры можно рассматривать как переходные к слоистым.

Некоторой слоистостью отличается и тетрагональная структура In, которая представляет собой искаженную структуру типа Cu (гранцентрированная кубическая упаковка — ГЦК), растянутую так, что отношение c/a достигает величины 1,08 (рис. 24). Координационное число вместо 12 становится $4+8$, где первая цифра указывает число ближайших соседей.

Наоборот, сжатием вдоль того же направления, при котором отношение c/a становится 0,93, можно получить структуру γ —Mn из плотнейшей кубической упаковки. Координационное число в

этой структуре 8+4: восемь ближайших соседей по четыре сверху и снизу вдоль оси L_4 и четыре более удаленных соседа в той же плоскости. Дальнейшее сжатие до $c/a=0,705$ приведет к кубической объемноцентрированной структуре α -Fe с координационным числом 8+6. Таким образом, структура γ -Mn занимает промежу-

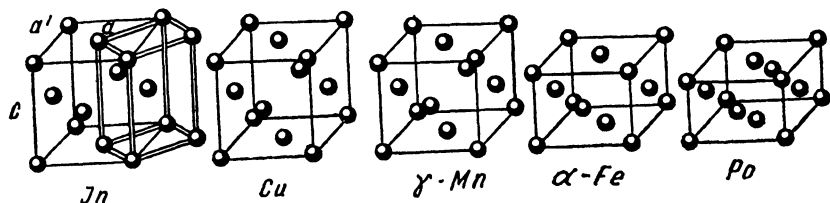


Рис. 24. Структура металлов, которые получают деформацией структуры меди

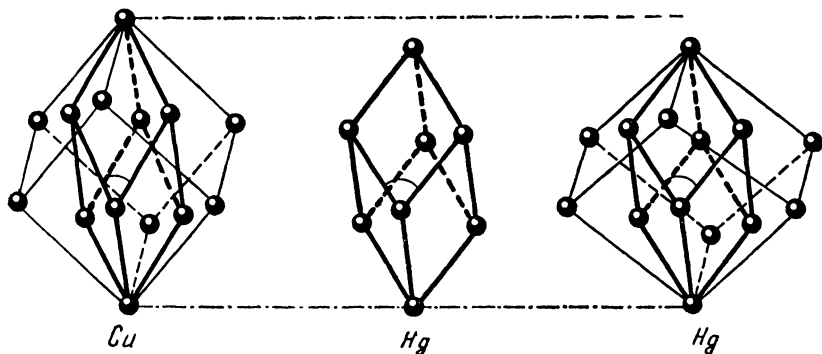


Рис. 25. Структура ртути в сравнении со структурой меди

точное положение между структурными типами Cu и α -Fe (см. рис. 24).

Структуру кристаллической Hg также можно получить из структурного типа Cu, если сжать ее вдоль тройной оси. Координационное число становится 6+6: шесть ближайших соседей расположены двумя тройками выше и ниже по оси L_3 , шесть более удаленных лежат в той же плоскости (рис. 25).

Если предыдущие случаи еще можно рассматривать как близкие к плотнейшим упаковкам, характерным для типичных металлов, то следующие ниже не удастся трактовать с этих позиций. Первый пример относится к структуре белого олова (β -Sn), которую можно рассматривать как структуру алмаза, сжатую вдоль оси четвертого порядка так, что соответствующий параметр решетки уменьшается почти в два раза (рис. 26). В результате этого «сжатия» координационный тетраэдр сильно сплющивается, и кроме четырех атомов, находящихся в его вершинах, ближайшими соседями каждого атома Sn оказываются еще два атома вдоль оси

L₄. Четыре кратчайших расстояния Sn—Sn равны 3,03 Å, два следующих 3,18 Å и еще четыре соседа располагаются на расстояниях 3,76 Å, не очень отличающихся от самых коротких. Итак, координационное число Sn может быть представлено в виде 4+2+4.

Своеобразной ромбической (псевдотетрагональной) структурой отличается кристаллический галлий. Формально в нем можно выделить искаженные графитоподобные слои, однако в отличие от графита кратчайшие расстояния между атомами в слое (в среднем 2,6 Å) лишь немного меньше, чем между «слоями» (в среднем 2,75 Å). За счет соседних слоев КЧ становится равным 7, и структуру в общем нельзя рассматривать как слоистую. Постепенно исчезают ярко выраженные признаки слоистости или цепочечности в рядах, намечающих переход от типично ковалентных структур к полуметаллическим: P—Bi и S—Te (Po). В табл. 14 дана сводка кратчайших расстояний в структурах элементов Vб подгруппы.

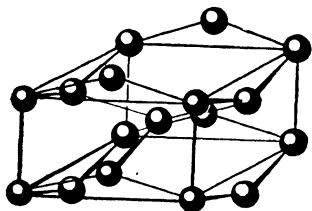


Рис. 26. Структура β -Sn (белого олова)

Таблица 14

Межатомные расстояния (Å) в слоистых структурах некоторых элементов Vб подгруппы

Кристалл	R_1 внутри слоя	R_2 между слоями	R_2/R_1
As	2,51	3,15	1,25
Sb	2,87	3,37	1,17
Bi	3,10	3,47	1,12

Можно видеть, что разница в расстояниях внутри слоя и между слоями постепенно уменьшается и в случае полуметаллического Bi составляет лишь 12%.

В ряду S—Te (Po) происходит переход от типично молекулярной структуры ромбической серы (молекула S₈ с расстоянием S—S внутри молекулы 2,11, а между ними 3,27 Å) до структуры полуметаллического полония, близкой к структурному типу ртути (КЧ=6), описанной выше как искажение плотнейшей кубической упаковки (см. рис. 24).

7. ОСТАТОЧНАЯ (ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

А. Дисперсионные силы

В 1878 г. Я. Ван-дер-Ваальс ввел поправку в уравнение состояния реальных газов, чтобы учесть слабые силы притяжения между молекулами. Силы Ван-дер-Ваальса действуют также во всех кри-

сталлах без исключения, но в чистом виде они проявляются только в кристаллах инертных газов с заполненными электронными оболочками. Такие элементы не могут образовать ковалентные связи из-за того, что переход к валентному состоянию требовал бы затраты слишком большой энергии¹.

Однако известно, что при низких температурах инертные газы способны конденсироваться и образовывать кристаллы, построенные из атомов по принципу плотнейших упаковок. В твердом состоянии они имеют кубическую гранцентрированную структуру (только изотопы гелия кристаллизуются также и в плотнейшей гексагональной структуре, и в кубической объемноцентрированной).

Первое удовлетворительное объяснение происхождения сил сцепления в таких кристаллах принадлежит Ф. Лондону (1930). В сильно упрощенном виде оно заключается в следующем. Согласно квантовой механике электроны в атоме пребывают в непрерывном движении, в результате чего в каждый данный момент система «электрон — остов» представляет собой мгновенный диполь. Его невозможно измерить обычными методами, поскольку скорость движения электрона намного больше скорости ориентации этого диполя в том электрическом поле, которое обычно применяется на опыте.

Электрическое поле мгновенного диполя индуцирует мгновенный диполь в любом соседнем атоме, если они достаточно сближены, и вследствие этого происходит взаимная ориентация двух диполей соседних атомов, как показано схематически на рис. 27. Такая ориентация всегда приводит к тому, что возникают слабые силы притяжения. В твердых телах с такими связями отсутствуют ограничения, накладываемые направленностью или требованием электронейтральности, и поэтому предпочтительной является по возможности наиболее плотная упаковка.

В отличие от кулоновских сил, которые убывают с расстоянием пропорционально $1/R^2$, дисперсионные силы спадают с увеличением расстояния гораздо быстрее, их потенциал пропорционален $1/R^6$. Силы отталкивания еще сильнее зависят от расстояния, их потенциал можно аппроксимировать функцией $1/R^{12}$. Следовательно, потенциал некоторой частицы в поле других частиц можно выразить в следующем виде:

$$U_d = - \sum_i \frac{av_i}{R_i^n} + \sum_i \frac{bv_i}{R_i^p}, \quad (22)$$

¹ В 60-х годах были открыты соединения тяжелых инертных газов типа XeF₂, XeF₄, XeO₄, благодаря чему представления о валентности были расширены.

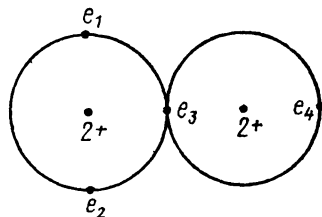


Рис. 27. Схема синхронизации движений электронов в двух соседних атомах гелия

где ν_i — координационное число данного атома по отношению к тому, который находится на расстоянии R_i от него. Если это расстояние выразить через кратчайшее R , то $R_i = k_i R$, где коэффициент k_i однозначно определяется номером координационной сферы и типом кристаллической структуры. Тогда предыдущее уравнение можно переписать в виде

$$U_n = -\frac{S_m a}{R^m} + \frac{S_p b}{R^p}, \quad (23)$$

где $S_t = \sum_i \frac{\nu_i}{k_i^t}$ ($t = m$ или p). Эти суммы обычно называются *решеточными*, или *структурными суммами*. В табл. 15 они приведены для некоторых кубических структур (A1 — кубическая гранецентрированная, A2 — объемноцентрированная, P — простая кубическая, A4 — алмазная, B1 — NaCl, B2 — CsCl, B3 — ZnS).

Таблица 15

Структурные суммы S_t

t	A1	A2	P	A4	B1	B2	B3
4	25,338	22,639	16,532	10,183			
5	16,968	14,758	10,377	6,289		12,253	
6	14,454	12,253	8,402	5,113	6,595	8,709	4,354
8	12,802	10,355	6,946	4,331	6,145	8,201	4,104
9	12,492	9,894					
10	12,311	9,564	6,426	4,092			
12	12,132	9,116	6,202	4,039			
15	12,040	8,683	6,069				

Примечание. Суммы в трех последних столбцах приведены для взаимодействия разных по знаку ионов.

Можно видеть, что с ростом t , т. е. степеней R в уравнении (23), решеточная сумма быстро приближается к значению, равному первому координационному числу (КЧ): 12 — для A1, 6 — для B1, 4 — для B3 и т. п. Отсюда следует, что для приближенной и быстрой оценки ван-дер-ваальсовых взаимодействий в кристалле можно воспользоваться значениями КЧ. Кажущееся противоречие для объемноцентрированной структуры A2, в которой первое КЧ равно 8, легко устраняется, если учесть, что на расстояниях всего на 15% дальше, чем первые соседи, находится еще шесть атомов (см. рис. 23, з). Поэтому эффективное КЧ в этой структуре можно принять равным 9, основываясь на данных табл. 15.

Остается теперь найти значение параметра a в уравнении (22) для дисперсионной энергии U_d (b можно исключить с помощью условия равновесия). Рассмотрим для простоты случай двух одинаковых атомов на расстоянии R друг от друга. Потенциальная энергия взаимодействия мгновенного диполя μ с атомом, имеющим

поляризуемость α , равна $\Phi_d = -\frac{\alpha\mu^2}{R^6}$. Поляризуемость атома пропорциональна $v_{ат}$ (см. гл. II), $\alpha \approx 4,2r_0^3$, а дипольный момент $\mu = er_0$. Вспомним, кроме того, что $I \approx \frac{e^2}{2r_0}$ (гл. II). Подставляя эти оценки в выражение для Φ_d , получим приближенно

$$\Phi_d \approx -\frac{4r_0^3 \cdot r_0^2 e^2}{R^6} = -\frac{\alpha^2 I}{2R^6}; \quad a \approx -\frac{\alpha^2 I}{2}$$

Более точные квантовомеханические выкладки Лондона дали следующее выражение для одинаковых атомов:

$$\Phi_d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R^6}; \quad a = -\frac{3\alpha^2 I}{4}, \quad (24)$$

а для взаимодействия между двумя частицами с поляризуемостями α_1 и α_2 и потенциалами ионизации I_1 и I_2 соответственно

$$a = -(3/2) I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2 / (I_1 + I_2). \quad (25)$$

Теперь ясна причина, по которой подобные силы называются дисперсионными: они определяются теми же факторами, которые обуславливают дисперсию поляризуемости и дисперсию показателя преломления. Очевидно также, что дисперсионные силы должны быть велики для молекул или атомов с большой поляризуемостью.

В табл. 16 приведены результаты расчетов энергии сцепления в тех молекулярных кристаллах, в которых атомы или молекулы

Таблица 16

Энергия сцепления молекулярных кристаллов (молекулы без постоянного дипольного момента), ккал/моль

Кристалл	$U_{\text{выч}}$	$U_{\text{эксп}}$	Кристалл	$U_{\text{выч}}$	$U_{\text{эксп}}$
He	0,07	—	N ₂	1,59	1,86
Ne	0,39	0,46	O ₂	1,46	2,06
Ar	1,77	1,87	Cl ₂	7,0	6,4
Kr	3,0	2,85	CH ₄	2,42	2,70
Xe	3,8	3,85	CO	1,82	2,09

не имеют постоянных диполей, т. е. связаны либо только дисперсионными, либо преимущественно дисперсионными силами. Лишь в кристалле CO между молекулами действуют еще очень слабые диполь-дипольные силы, которые более подробно, будут рассмотрены во второй части этого раздела.

Из табл. 16 видно, что дисперсионные взаимодействия слабы, их энергия не превышает нескольких килокалорий. Молекулярные кристаллы, типичные представители которых даны в этой таблице, легко превращаются в пар. Впрочем, таких кристаллов, в которых межмолекулярные связи обусловлены только дисперсионными си-

лами, очень немного. Поэтому по отношению к этим силам более важно подчеркнуть, что они носят универсальный характер и присутствуют всегда, чаще всего в качестве второстепенного вклада.

Представим себе, например, ионный кристалл K^+Cl^- , в котором тем или иным путем погашены кулоновские силы притяжения и соответствующее им отталкивание. Такой кристалл тем не менее сам по себе еще не распадется на отдельные ионы. Он будет существовать как аналог твердого аргона, ибо K^+ и Cl^- имеют аргоноподобное строение и между ними продолжают действовать дисперсионные силы. По этой причине в энергии ионной решетки присутствует еще дополнительный ван-дер-ваальсов вклад, который можно оценить в принципе почти так же, как и для молекулярного кристалла. Поскольку взаимная координация разносортных ионов различна, то решеточные суммы следует вычислять отдельно для взаимодействий между одинаковыми и неодинаковыми ионами. Результаты подобных вычислений для структур типа $NaCl$, $CsCl$ и ZnS приведены в табл. 17, где через S_t обозначены суммы для разных, а через S_t' — для одинаковых ионов.

Как следует из таблицы, S_t приближаются к значениям первых координационных чисел, особенно с ростом t : различные ионы кон-

Таблица 17

Решеточные суммы для некоторых структурных типов AX

Структурный тип	S_2	S_2'	S_3	S_3'
$NaCl$ (B1)	6,595	1,807	6,146	0,800
$CsCl$ (B2)	8,709	3,545	8,201	2,148
ZnS (B3)	4,354	0,762	4,104	0,253

тактируют друг с другом уже в первой координационной сфере. Однако, S_t' обычно гораздо меньше КЧ. Относительное увеличение S_t' для структуры типа $CsCl$ объясняется сближением второй координационной сферы с первой (см. рис. 23, з). Как и следовало ожидать, сумма $S_t + S_t'$ для структуры типа $NaCl$ совпадает с S_t простой кубической структуры, а для ZnS (сфалерит) — структуры алмазного типа (ср. с табл. 15).

Используя соотношения типа (23), можно рассчитать теперь, каков будет вклад ван-дер-ваальсовых сил в энергию ионной решетки. Из-за гораздо меньших межатомных расстояний в щелочных галогенидах, чем в кристаллах инертных газов с подобным же электронным строением, ван-дер-ваальсовы взаимодействия в первых значительно больше, чем во вторых (табл. 18)¹.

На этом основании можно было бы думать, что поправка за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий в значениях энергии решетки велика и достигает почти 10%, например для CsI . Однако

¹ Несмотря на то что первое координационное число в инертных газах (12) вдвое больше, чем в щелочных галогенидах (6).

это не совсем так. Дело в том, что при включении дисперсионного члена в уравнение энергии решетки эмпирическое значение параметра отталкивания n (или ρ) изменяется и компенсирует значительную часть добавки, оставляя от нее только около 20%. Поэтому к рассчитанной энергии решетки KCl (см. табл. 8) придется добавить не — 7,5, а только — 1,5 ккал. Если учесть еще и энер-

Таблица 18

Сравнение ван-дер-ваальсовых взаимодействий в кристаллах инертных газов и изоэлектронных им щелочногалогидных кристаллов

Кристалл	$R, \text{ \AA}$	$-U_D, \text{ ккал}$	Кристалл	$R, \text{ \AA}$	$-U_D, \text{ ккал}$
Ne	3,150	0,46	NaF	2,317	4,8
Ar	3,755	1,89	KCl	3,147	7,5
Kr	4,045	2,74	RbBr	3,445	8,7
Xe	4,38	3,92	CsI	3,95	12,5

гию колебаний решетки при 0 К, равную $(9/8) mR\theta$ (m — число ионов в формуле, R — газовая постоянная, θ — характеристическая температура Дебая) и составляющую для KCl примерно 1,0 ккал, то поправка составит только около — 0,5 ккал. Это объясняет, почему гораздо более простое приближение, рассмотренное в разд. 1, оказывается тем не менее достаточно точным.

Б. Диполь-дипольные взаимодействия: ориентационные и индукционные силы

Рассмотренное выше взаимодействие между мгновенными диполями атомов всегда сопровождается химической связью. Однако нетрудно представить себе и ситуацию, когда отдельные молекулы или фрагменты кристаллической структуры обладают постоянными диполями. Например, молекула CO во многом подобна молекуле N_2 : они изоэлектронны (всего 14 электронов, из них 10 валентных), имеют тройную связь, близкие энергии диссоциации (256 и 228 ккал соответственно) и межатомные расстояния (1,13 и 1,09 Å), но в отличие от N_2 молекула CO имеет небольшой постоянный дипольный момент, составляющий $\mu = el = 0,1$ деб (10^{-18} эл. ст. ед.). Энергию взаимодействия между диполями $\mu_1 = el_1$ и $\mu_2 = el_2$, находящимися на расстоянии R , значительно превышающем размеры самих диполей ($R > l_1, l_2$), произвольно ориентированных друг по отношению к другу, можно найти по приближенной формуле, применив закон Кулона к четырем соответствующим зарядам:

$$\varphi_{оп} = - \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2), \quad (26)$$

где θ_1 и θ_2 — углы наклона полярных осей диполей к линии между ними. Максимальная энергия взаимодействия $+2\mu_1\mu_2/R^3$ дости-

гается, когда диполи расположены на одной прямой, а одноименные заряды обращены друг к другу ($\sin \theta_1 = \sin \theta_2 = 0$, $\cos \theta_1 = -\cos \theta_2 = 1$). Энергия становится минимальной, когда диполи расположены на одной прямой, но их разноименные заряды обращены друг к другу ($\sin \theta_1 = \sin \theta_2 = 0$, $\cos \theta_1 = \cos \theta_2 = -1$): $-2\mu_1\mu_2/R^3$.

Очевидно, в первом случае диполи будут отталкиваться друг от друга, а во втором — притягиваться. Это должно способствовать ориентации диполей в пространстве друг относительно друга. Поэтому силы, действующие между диполями, называются *ориентационными* (Кеезом, 1912). Если они больше по величине, чем энергия теплового движения, то полярные частицы в кристаллах будут ориентированы по отношению к другим полярным частицам и взаимная потенциальная энергия двух диполей, находящихся на расстоянии R друг от друга, равна

$$\Phi_{op} = \frac{\mu_1\mu_2}{R^3} \cos \lambda \sqrt{1 + 3 \cos \theta}. \quad (27)$$

Здесь θ — угол между направлением R и осью первого диполя, λ — угол между направлением электрического поля, создаваемого первым диполем, и осью второго диполя. При повышении температуры, т. е. при $\varphi < kT$, они начинают вращаться сначала в определенных направлениях, пока, наконец, при достаточно высокой температуре это вращение внезапно не становится хаотичным. В этом случае средняя энергия взаимодействия двух произвольно ориентированных диполей, тепловое движение которых подчиняется бальцмановскому распределению, становится равной

$$\bar{\Phi}_{op} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTR^6}, \quad (28)$$

где k — константа Больцмана.

Поскольку дипольный момент СО очень мал, ориентационный эффект, пропорциональный μ^4 , составляет только малую долю от дисперсионных сил и, поэтому сцепление в кристалле СО можно было с полным правом рассматривать как преимущественно дисперсионное (см. табл. 16).

Для кристаллов галоидоводородов HF, HCl, HBr и HI положение иное, поскольку дипольные моменты значительно больше: 1,91; 1,03; 0,78 и 0,38 деб соответственно. Рассмотрим более подробно случай кристалла HCl, который при температурах выше 100 К существует в плотнейшей кубической гранецентрированной структуре. Логично допустить, что в этой структуре все молекулы вращаются, и тогда энергию их взаимодействия друг с другом можно оценить по формуле (28), принимая во внимание, что расстояние между двенадцатью ближайшими соседями $3,78 \text{ \AA}$ ($R > d = 1,28 \text{ \AA}$, d — межатомное расстояние в молекуле):

$$U_{op} = -N \frac{12}{2} \cdot \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kTR^6} = -4N\mu^4/kTR^6.$$

Для $T=100$ К находим $U_{ор}=1,4$ ккал. Следующие шесть соседей находятся на расстоянии $R\sqrt{2}$, и, следовательно, энергия взаимодействия с ними будет в $2(\sqrt{2})^6=16$ раз меньше. Окончательная величина (1,5 ккал) существенно меньше, чем теплота сублимации высокотемпературной формы кристалла HCl, равная 4,15 ккал.

Однако в этих расчетах мы не учли еще один эффект, который связан с появлением и взаимодействием индуцированных диполей. В 1920 г. П. Дебай показал, что диполь μ_1 может индуцировать в другой молекуле диполь с поляризуемостью α_2 . Оба диполя будут ориентироваться в таком направлении, что возникает притяжение между ними, которое выражается следующим уравнением при усреднении энергии по всем направлениям диполей:

$$\Phi_{и} = -(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)/R^6. \quad (29)$$

Если молекулы одинаковы, то $\Phi_{и} = -\frac{2\alpha\mu^2}{R^6}$. Индукционное взаимодействие ближайших соседей в кристалле HCl с поляризуемостью молекул $\alpha=363$ А³ равно $-U_{и}=+12N\alpha\mu^2/R^6=0,3$ ккал. В сумме *ориентационные и индукционные* силы обеспечивают энергию взаимодействия 1,8 ккал, что все еще существенно меньше теплоты сублимации. Оставшаяся часть взаимодействия, по-видимому, приходится на дисперсионные силы. По формуле (22) найдем для дисперсионного взаимодействия ближайших соседей в кристалле HCl (принимая потенциал ионизации этой молекулы $I=12,6$ эВ) величину 2,6 ккал. Таким образом, только все виды ван-дер-ваальсового взаимодействия (дисперсионное, ориентационное и индукционное) в сумме $(-[U_{д}+U_{ор}+U_{и}])=2,6+1,5+0,3=4,4$) дают правильную оценку теплоты сублимации кристалла HCl при температуре плавления (4,15 ккал/моль).

Как уже говорилось выше, при 98,4 К в HCl происходит структурный переход, который может быть связан с прекращением вращения молекул. При этом кубическая гранецентрированная структура переходит в ромбическую, параметр c которой приблизительно на 15% больше, чем a (b имеет среднюю величину). Вообще говоря, для гранецентрированной плотнейшей упаковки возможен переход к двум сверхструктурам при упорядочении диполей и сохранении условия $a \approx b \approx c$: одна из них — тетрагональная, вторая — ромбическая (рис. 28). Очевидно, осуществляется второй вариант упорядочения диполей. Кроме того, расчеты показывают, что в первой сверхструктуре ближайшие цепочки диполей параллельны и это очень снижает стабильность структуры, она менее выгодна, чем исходная со случайной ориентацией (вращением) диполей. Во второй из них (ромбической) ближайшие цепочки диполей антипараллельны, что обеспечивает притяжение между ними и дополнительную стабилизацию. В результате того, что диполи вытянуты вдоль оси c , возникает растяжение структуры в этом направлении.

Если для кристалла HCl диполь-дипольные взаимодействия да-

ют почти половину всей энергии взаимодействия, то для НВг и НІ, дипольные моменты которых гораздо меньше, энергия этих взаимодействий составляет только несколько процентов от дисперсионной энергии. Тем не менее важно подчеркнуть, что структурная роль их остается существенной. Из-за того что эти силы не

являются центральными, а зависят от взаимной ориентации диполей, они приводят к фазовым переходам при понижении температуры и замедлении вращения молекул: ГЦК-структура НВг переходит в ромбическую при 100 К, а НІ — при 126 К.

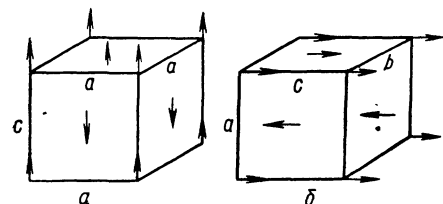


Рис. 28. Дипольные сверхструктуры для ГЦК-решетки:
а — тетрагональная; б — ромбическая

В случае кристалла НФ, дипольный момент молекул которого, наоборот, значительно

больше, чем НСІ, положение совершенно иное. Диполь-дипольные взаимодействия в этом кристалле очень велики, однако расстояния между молекулами уже становятся сравнимыми по величине с длиной внутримолекулярной связи, и это приводит к качественно новому эффекту, который описывается понятием *водородной связи* (см. разд. 9).

3. АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

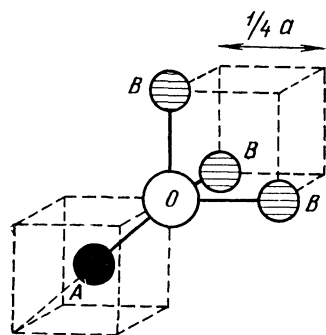


Рис. 29. Ближайшее окружение ионов кислорода в структуре шпинели:
А — тетраэдрический, В — октаэдрический катионы

Диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия играют значительную роль не только в молекулярных кристаллах. Они возникают всегда, когда в структуре существуют занятые атомами узлы с низкой локальной симметрией. Атом или ион, находящийся в такой позиции, будет подвергаться деформации, связанной с его поляризуемостью. Поскольку поляризуемость анионов гораздо больше, чем катионов (см. гл. II разд. 7), то в ионной модели часто ограничиваются рассмотрением только анионной поляризации. К примеру, в структуре шпинели $MgAl_2O_4$ кислород O^{2-} находится в окружении трех ионов Al^{3+} и одного Mg^{2+} (рис. 29). Ясно, что внешняя электронная оболочка O^{2-} должна быть сдвинута в направлении от Mg к трем Al, что приводит к появлению диполя μ на месте иона O^{2-} . Этот диполь будет взаимодействовать с некоторым i -ионом, находящимся на расстоянии R_i от него, с энергией $z_i\mu/R_i^2$ (z — заряд иона). В кристаллической структуре с такими поляризованными анионами полная энергия анионной по-

ляризации суммируется по всем возможным парным ион-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиям. Расчеты показывают, что для нормальной структуры (см. ниже) кислородной шпинели энергия анионной поляризации составляет около 6% полной энергии решетки. Почти 2% — вклад поляризации кислорода в энергию решетки рутила TiO_2 (для фторидов ZnF_2 , MnF_2 со структурой типа рутила он составляет около 0,4%). Для корунда Al_2O_3 добавка к энергии решетки за счет анионной поляризации не больше 0,7%.

Однако доля энергии анионной поляризации резко увеличивается при переходе к кристаллам с крупными легко поляризующимися анионами (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). По этой причине они часто обладают слоистыми структурами, в которых ближайшее окружение аниона в высшей степени асимметрично, что способствует его поляризации. Так, в структуре типа CdI_2 (рис. 30) каждый ион йода окружен шестью ионами кадмия в той же плоскости и тремя ионами йода в соседнем слое. Другими его ближайшими соседями являются три иона кадмия в том же пакете. Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона индуцированных диполей, ориентированных перпендикулярно к плоскости слоя.

Громоздкое суммирование взаимодействий ион-диполь и диполь-диполь в таких структурах может быть заменено некоторой добавкой ΔA к постоянной Маделунга A (де Хаан, 1969). В табл. 19 приведены такие поправки к постоянным Маделунга слоистых структур типа CdI_2 (C6) и CdCl_2 (C19), зависящие от осевого отношения c/a . Можно видеть, что поправка ΔA составляет от 13 до 20% к величине A . Суммарная постоянная Маделунга для таких структур близка к среднему значению $5,2 \pm 0,1$. Любопытно отметить, что эта величина превышает 5,04 — значение константы Маделунга для такой типично ионной структуры, как структура типа флюорита CaF_2 . Это означает, что образование слоистых структур приводит к сильной электростатической стабилизации соединений с легко поляризующимися анионами. Обратим внимание также на то, что среди слоистых структур не встреча-

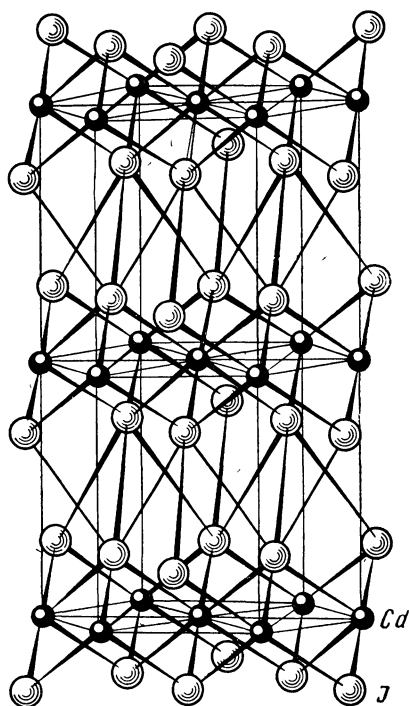


Рис. 30. Слоистая структура CdI_2

ются фториды из-за низкой поляризуемости иона F^- и, наоборот, очень часты гидроксиды благодаря тому, что близкий по размеру к F^- гидроксил-ион OH^- обладает постоянным диполем. Например, LiF кристаллизуется в структуре типа $NaCl$, а $LiOH$ — в слоистой тетрагональной структуре, MgF_2 — в структуре типа рутила, а брусит $Mg(OH)_2$ — в гексагональной слоистой структуре типа CdI_2 , AlF_3 — в структуре типа ReO_3 , $Al(OH)_3$ — в слоистой

Таблица 19

Постоянные Маделунга для слоистых структур типа С 19 и С 6

Кристалл	NI_2	NI_2	CdI_2	$Cd(OH)_2$	$Ca(OH)_2$
Структурный тип	С 19	С 19	С 6	С 6	С 6
c/a	1,683	1,665	1,616	1,344	1,366
A	4,431	4,335	4,388	4,636	4,644
ΔA	0,9	0,7	0,8	0,6	0,6
$A + \Delta A$	5,3	5,1	5,2	5,2	5,2

структуре гидраргиллита и т. п. Дополнительная стабилизация слоистых структур гидроксидов достигается за счет образования водородных связей $O-H \dots O$ (см. следующий раздел).

Важным видом химического взаимодействия является электростатическое притяжение некоторого заряда (например, иона) и молекулы с постоянным дипольным моментом. Подобные взаимодействия ответственны за гидратацию ионов в водном растворе и в конечном счете за растворимость ионных кристаллов. В кристаллогидратах также сохраняются фрагменты структуры, в которых преобладает притяжение типа ион-диполь: так, в эпсомите $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ вокруг иона Mg^{2+} располагаются по октаэдру шесть молекул воды, а седьмая не входит в его ближайшее окружение.

Энергию взаимодействия ион — диполь можно оценить по формуле

$$\varphi_{и-д} = -z\mu \cos \theta / R^2, \quad (30)$$

где θ — угол между осью диполя и направлением центр диполя — ион с расстоянием R между ними. Нетрудно видеть, что притяжение возникает при $\theta < 90^\circ$, а отталкивание — при $\theta > 90^\circ$, когда одноименные заряды иона и диполя оказываются обращенными друг к другу. Если диполь начинает хаотическое вращение при высоких температурах, то эта формула преобразуется и приобретает вид

$$\varphi_{и-д} = -z^2\mu^2 / 3NkTR^4. \quad (31)$$

Слабые взаимодействия сохраняются и между некоторым диполем и поляризуемой нейтральной частицей. Этот случай может встретиться, например, при химической адсорбции газа поверхностью кристалла. Если диполь фиксирован в пространстве, то энергию взаимодействия диполя μ и частицы с поляризуемостью α можно представить выражением

$$\varphi_{д-н} = -\mu^2\alpha(1 + 3 \cos^2 \theta)/2R^6, \quad (32)$$

а если диполь вращается, то

$$\varphi_{д-н} = -\mu^2\alpha/R^6. \quad (33)$$

Таким образом, взаимодействие диполя и нейтральной частицы всегда имеет характер притяжения независимо от ориентации диполя.

9. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Атом водорода (дейтерия, трития) обладает двумя особыми свойствами. Его атомный радиус (0,25 Å) очень мал, и у него нет внутренних электронов. В результате соседняя молекула может оказаться рядом с данной молекулой, содержащей водород, не испытывая сильного отталкивания.

Такое сближение действительно осуществляется, если партнером водорода является небольшой по размеру электроотрицательный атом (F, O, N, Cl). Действительно, молекулы HF полимеризуются в газовой фазе и соединяются в короткие (из 4—5 молекул) изогнутые цепочки, углы между звеньями которых равны приблизительно 144° ¹. Силы Ван-дер-Ваальса недостаточны для того, чтобы быть ответственными за полимеризацию таких легких молекул, как HF. Очевидно, какие-то другие, бóльшие по величине, силы должны удерживать молекулы друг возле друга.

В подобных случаях, когда атом водорода связывается с двумя другими атомами, возникает так называемая *водородная связь*. Она была обнаружена еще в 1912 г. в органических соединениях, но ее природа могла быть понята только с возникновением квантовой механики. Не вызывает сомнения, что водородная связь в значительной степени ионная, поскольку партнерами водорода являются самые электроотрицательные атомы, которые таким образом несут отрицательный заряд, а водород — положительный. Однако если бы водородная связь была чисто электростатической, то атом водорода должен был бы находиться точно посередине между теми двумя атомами, которые он связывает. Но это имеет место только в случае твердого HF, в котором связь более чем на 60% ионная, и в кристаллах с комплексным анионом HF₂⁻, таких как NaHF₂, NH₄HF₂ и т. п. В последнем кристалле, помимо водородных связей F—H—F, имеются и водородные связи N—H...F, в которых короткое плечо обозначено сплошной линией, а длинное — точками.

Типичный пример смешанного характера водородной связи дает структура льда. В нем атомы кислорода находятся в узлах гексагональной решетки, сходной с решеткой вюртцита (рис. 31). Каждый из них окружен по тетраэдру четырьмя другими атомами кислорода на расстоянии около 2,8 Å (рис. 31). В результате это-

¹ В кристаллическом HF угол FHF равен приблизительно 120° .

го структура льда очень рыхлая¹: в ней имеются крупные пустоты. Для сравнения можно указать на структуру твердого сероводорода H_2S , которая описывается плотнейшей кубической гранцентрированной упаковкой, где в результате вращения молекулы псевдосферические и каждая молекула окружена двенадцатью ближайшими соседями. В этом кристалле связи чисто ван-дер-ваальсовы, о чем свидетельствуют и очень низкая точка замерзания (почти на 100° ниже, чем для воды), и малая диэлектрическая постоянная (10 по сравнению с 81 для воды).

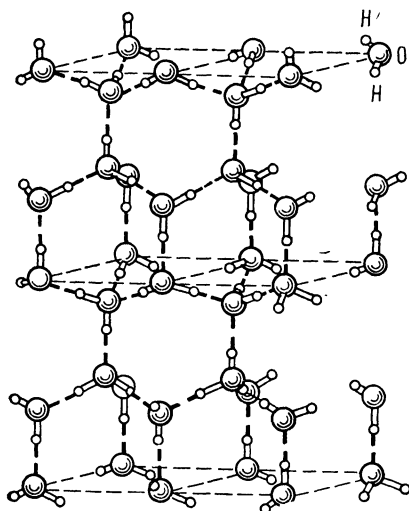


Рис. 31. Структура льда. Водородные связи показаны пунктиром

атому кислорода, который находится в состоянии гибридизации sp^3 (рис. 32). Две валентные орбитали используются в связях с атомами водорода той же молекулы, а на других локализуются

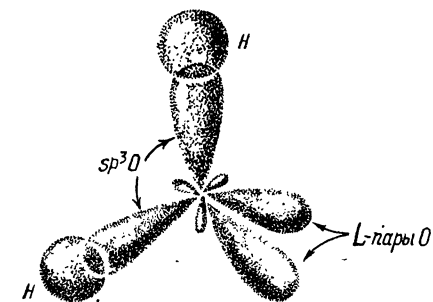


Рис. 32. sp^3 -гибридизация кислорода в молекуле воды

дизация атома углерода объясняет строение алмаза.

Следовательно, каждая водородная связь в структуре льда использует одну из неподеленных пар двух связанных ею атомов кислорода. Это ведет, в свою очередь, к делокализации электронов в водородной связи, что сближает ее с ковалентной связью.

две неподеленные L -пары электронов. Такая схема связывания в молекуле воды используется для объяснения ее дипольного момента (1,84 деб), который векторно складывается из четырех диполей — двух на связях $O-H$ и двух на линиях ядро кислорода — L -пара. Тетраэдрическая конфигурация молекулы воды приводит к связям, направленным по тетраэдру к ближайшим соседям, подобно тому как тетраэдрическая sp^3 -гибри-

Направленный характер водородной связи в структуре льда становится понятным, если обратиться к схеме распределения электронной плотности в молекуле воды. Наблюдаемый угол $H-O-H$ в молекуле воды составляет $104,5^\circ$; он близок к тетраэдрическому углу, и поэтому молекулу воды можно представить в виде тетраэдра вокруг

атому кислорода, который находится в состоянии гибридизации sp^3 (рис. 32). Две валентные орбитали используются в связях с атомами водорода той же молекулы, а на других локализуются две неподеленные L -пары электронов. Такая схема связывания в молекуле воды используется для объяснения ее дипольного момента (1,84 деб), который векторно складывается из четырех диполей — двух на связях $O-H$ и двух на линиях ядро кислорода — L -пара. Тетраэдрическая конфигурация молекулы воды приводит к связям, направленным по тетраэдру к ближайшим соседям, подобно тому как тетраэдрическая sp^3 -гибри-

¹ Как известно, плотность льда меньше плотности воды.

Расчеты показывают, что энергия делокализации приблизительно равна энергии электростатического взаимодействия. Типичные значения энергии водородной связи приводятся ниже (ккал/моль) O—H...O 3—7; C—H...O 3; O—H...N 4—7; N—H...O 3—4; N—H...N 3—5; N—H...F ~5; C—H...N 3—5; F—H...F 6—8. Можно видеть, что большинство этих энергий лежит в интервале 2—8 ккал/моль, что составляет около 1/10 от средней энергии электростатической или ковалентной связи (ср. с таблицами 8, 11, 12). Значительный диапазон, в котором находятся энергии водородных связей, объясняется их зависимостью от индивидуальных структурных характеристик, в первую очередь от длины связи и ее короткого и длинного плечей. Существует также зависимость между последними; для случая водородной связи O—H...O она приводится на рис. 33. Видно, что расстояние O—H увеличивается при уменьшении расстояния O...O. На коротком расстоянии O...O около 2,4 Å протон оказывается практически в центре связи. При этом связь сильно отличается от нормальной O—H-связи, длина которой составляет 0,98 Å.

Частота колебаний O—H (ν , см⁻¹) зависит от длины плеча O—H следующим образом:

$$0,519 \cdot 10^{-4} \Delta \nu = 0,978 - r(\text{O—H}),$$

а энергия водородной связи пропорциональна относительному смещению частоты колебаний

$$\Delta E (\text{ккал}) = -0,6 \cdot 10^2 \Delta \nu / \nu.$$

Как и предполагал Л. Полинг еще в 30-х годах, благодаря небольшой энергии водородной связи и небольшим энергиям активации ее образования и разрыва она играет исключительную роль в процессах, происходящих при обычных температурах, т. е. в процессах, идущих на поверхности Земли, в гидросфере и биосфере.

10. ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ПРИРОДУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

Большое разнообразие типов и разновидностей химической связи в кристаллах, рассмотренное в предыдущих разделах, является отчасти результатом недостаточно глубокой разработки этой области знания. На самом деле природа химической связи едина — это электростатическое взаимодействие электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек.

В этой связи следует указать на те функции потенциальной энергии химической связи, которые носят обобщенный характер.

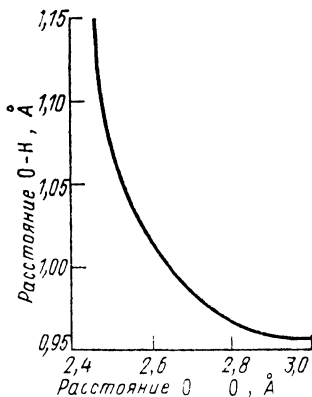


Рис. 33. Расстояние O—H как функция расстояния O...O

Среди них наиболее важны:
 обобщенная функция Ми

$$U = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^p} \quad (p > m) \quad (34)$$

и обобщенный потенциал Морзе

$$U = -a \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + b \exp\left(-\frac{R}{\sigma}\right) \quad (\rho > \sigma). \quad (35)$$

Возможна и комбинация между собой этих основных функций.
 Например:

$$U = -\frac{a}{R^m} + b \exp\left(-\frac{R}{\sigma}\right). \quad (36)$$

Если в (34) $m=1$, $p=5-12$, то получается уравнение Борна—Ланде (8), при $m=6$, $p=12$ — уравнение Леннард—Джонса. Если положить $m=1$ в уравнении (36), то будем иметь уравнение Борна—Майера (8).

Условие $m < p$ или $\rho > \sigma$ обозначает, что второй член в этих уравнениях, выражающий потенциал отталкивания, изменяется с расстоянием быстрее, чем первый, описывающий притяжение. Поэтому на коротких расстояниях преобладает отталкивание, на больших — притяжение. Общий вид потенциальной функции связи

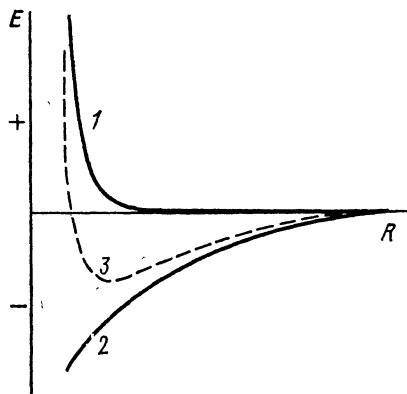


Рис. 34. Общий вид функции потенциальной энергии в зависимости от межатомного расстояния:
 1 — отталкивание, 2 — притяжение,
 3 — результирующая кривая

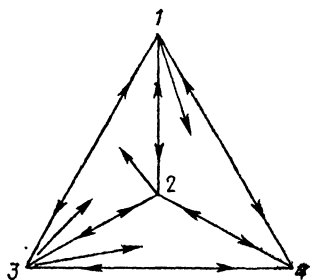


Рис. 35. Тетраэдр, образованный четырьмя крайними типами химической связи:
 1 — ионной, 2 — ковалентной,
 3 — металлической, 4 — остаточной. Стрелками обозначены взаимные переходы

изображен на рис. 34. Качественно он в одинаковой степени может быть отнесен к любому виду химической связи.

Итак, один из наиболее существенных выводов — отсутствие принципиальных различий между отдельными видами связи и

возможность непрерывного перехода между всеми предельными случаями: ионной, ковалентной, металлической и остаточной (ван-дер-ваальсовой) связями.

Существуют наглядные способы изображения таких взаимных переходов. Они могут быть представлены в виде тетраэдра (рис. 35), в вершинах которого помещены крайние представители, по ребрам — переходы между двумя типами, а на гранях и внутри объема тетраэдра — сложные смешанные типы связи, о которых еще будет упоминаться в дальнейшем.

На схеме, приведенной ниже, можно показать и положение отдельных видов химической связи в бинарных соединениях типа АВ, в которых А и В — элементы из любой группы Периодической системы:

	А	В	I	II	III	IV	V	VI	VII	
I	Металлы						Ионные кристаллы			
II					Полуметаллы					
III					Ковалентные кристаллы					
IV										
V										
VI	Ионные кристаллы						Молекулярные кристаллы			
VII										

Имея дело с более сложными, чем бинарные, соединениями, обычно приходится сталкиваться с комбинацией отдельных типов связи в одном и том же кристалле. Например, в минерале апофиллите $KCa[Si_4O_{10}]_2F \cdot 8H_2O$ восемь молекул воды координируют ион K^+ , взаимодействуя с ним по типу ион-диполь, высокоионные связи смешанного типа присутствуют в ближайшем окружении Са, которое составляют $2H_2O$, $4O^{2-}$ и $1F^-$. С другой стороны, слоистый кремнекислородный радикал из четырехчленных колец $[Si_4O_{10}]^{4-}$ характеризуется существенно ковалентными связями $Si-O$ (см. гл. IV). Между радикалом и молекулами воды в катионном окружении действуют сильные водородные связи.

В целом же рассмотренные выше черты сходства и различия химической связи в кристаллах создают необходимую основу для понимания законов построения кристаллической структуры из атомов химических элементов — законов, которые устанавливаются кристаллохимией.

ЛИТЕРАТУРА

- Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 20—66.
 Коулсон Ч. Валентность. — М., 1965. — 426 с.
 Бок и Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 161—218.
 Зоркий П. М. Архитектура кристаллов. — М., 1968. — 175 с.
 Файф У. Введение в геохимию твердого тела. — М., 1967. — 230 с.

АТОМ В КРИСТАЛЛЕ

Задолго до того, как свойства многоэлектронных атомов были достаточно точно рассчитаны методами квантовой механики (см. гл. II), сведения об их строении были получены путем экспериментального изучения химических соединений, в том числе кристаллических. Однако полного совпадения свойств свободных атомов и атомов в кристалле не произошло, да его и нельзя требовать. Рассмотрим причины, по которым возникает такое закономерное различие, а также свойства атомов, которые обнаруживаются при исследовании кристалла.

1. ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

А. Атомные радиусы

После открытия М. Лауэ (1912) в течение последующих лет были подвергнуты рентгеноструктурному анализу десятки кристаллов, в основном минералов и металлов. Располагая примерно сотней значений межатомных расстояний, В. Л. Брэгг смог уже в 1920 г. определить размеры индивидуальных атомов в кристалле. Способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, очень прост: надо разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние. Брэгг распространил этот метод и на другие случаи, оценив радиус атома серы как половину межатомного расстояния S—S в пирите FeS_2 ($r_s = 2,05/2 = 1,02 \text{ \AA}$). Затем можно было вычислить «по цепочке» и радиусы других атомов (Zn из ZnS , O из ZnO и т. п.). Всего Брэгг определил таким путем размеры около 40 атомов, что дало основание для ряда сопоставлений. Так, оказалось, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов ($r_F = 0,67$; $r_O = 0,65$; $r_{Cl} = 1,05$; $r_S = 1,02 \text{ \AA}$) значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов ($r_{Na} = 1,77$; $r_{Mg} = 1,42$; $r_{Sr} = 1,95 \text{ \AA}$ и т. д.). Это вступало в противоречие с представлениями ионной модели Косселя, согласно которой электроны отрываются от катиона и переносятся к аниону, делая его крупнее. Так, в кристалле Na^+F^- , состоящем из двух неоподобных ионов, ион Na^+ с зарядом ядра +11 должен быть меньше иона F^- с зарядом ядра +9. Поэтому от использования системы радиусов Брэгга как универсальной пришлось надолго отказаться.

К этой идее обратились много лет спустя, когда стало ясно, что механизм образования химической связи един и во всех случаях отвечает принципу максимального перекрывания электрон-

ных плотностей валентных оболочек Слейтера — Полинга. Значит, можно ожидать, что *атомные радиусы* должны быть близки к орбитальным радиусам атомов, которые как раз и измеряют расстояние от ядра до максимума электронной плотности валентной оболочки. Действительно, брэгговский радиус атома Na 1,77 Å близок к его орбитальному радиусу (1,71 Å), радиус Al 1,35 Å почти равен орбитальному (1,31 Å), радиус S немного больше орбитального (1,02 и 0,81 Å соответственно). Используя результаты теоретических вычислений r_0 , которые были закончены к 1964 г., а также межатомные расстояния, измеренные для 1200 кристаллов самых различных типов, Слейтер построил свою систему атомных радиусов (табл. 20). Они оказались весьма близкими к радиусам Брэгга (среднее отклонение составляет лишь 0,03 Å).

По физическому смыслу их вывода атомные радиусы следует использовать прежде всего в тех случаях, когда атомы соединены

Таблица 20

Полуэмпирические атомные радиусы Слейтера

№	Элемент	$r_a, \text{Å}$	№	Элемент	$r_a, \text{Å}$	№	Элемент	$r_a, \text{Å}$
1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	H	0,25	33	As	1,15	64	Gd	1,80
3	Li	1,45	34	Se	1,15	65	Tb	1,75
4	Be	1,05	35	Br	1,15	66	Dy	1,75
5	B	0,85	37	Rb	2,35	67	Ho	1,75
6	C	0,70	38	Sr	2,00	68	Er	1,75
7	N	0,65	39	Y	1,80	69	Tu	1,75
8	O	0,60	40	Zr	1,55	70	Yb	1,75
9	F	0,50	41	Nb	1,45	71	Lu	1,75
11	Na	1,80	42	Mo	1,45	72	Hf	1,55
12	Mg	1,50	43	Tc	1,35	73	Ta	1,45
13	Al	1,25	44	Ru	1,30	74	W	1,35
14	Si	1,10	45	Rh	1,35	75	Re	1,35
15	P	1,00	46	Pd	1,40	76	Os	1,30
16	S	1,00	47	Ag	1,60	77	Ir	1,35
17	Cl	1,00	48	Cd	1,55	78	Pt	1,35
19	K	2,20	49	In	1,55	79	Au	1,35
20	Ca	1,80	50	Sn	1,45	80	Hg	1,50
1	Sc	1,60	51	Sb	1,45	81	Tl	1,90
2	Ti	1,40	52	Te	1,40	82	Pb	1,80
3	V	1,35	53	I	1,40	83	Bi	1,60
24	Cr	1,40	55	Cs	2,60	84	Po	1,90
25	Mn	1,40	56	Ba	2,15	88	Ra	2,15
26	Fe	1,40	57	La	1,95	89	As	1,95
27	Co	1,35	58	Ce	1,85	90	Th	1,80
28	Ni	1,35	59	Pr	1,85	91	Pa	1,80
29	Cu	1,35	60	Nd	1,85	92	U	1,75
30	Zn	1,35	61	Pm	1,85	93	Np	1,75
31	Ga	1,30	62	Sm	1,85	94	Pu	1,75
32	Ge	1,25	63	Eu	1,85	95	Am	1,75

друг с другом ковалентной или металлической связью. Этот факт иллюстрируется рис. 36, на котором видно, что в металлическом

лития соседние атомы находятся на таком расстоянии, которое приблизительно равно удвоенному значению r_0 .

Однако, как подчеркнул Слейтер, общая природа химической связи допускает использование той же системы и для кристаллов с любым типом химической связи. На рис. 37 изображено наложение электронных плотностей атомов лития и фтора, находящихся друг от друга на расстоянии длины связи в ионном кристалле LiF (1,99 Å при 0 К). Можно видеть, что валентные орбитали атомов ($2s$ Li и $2p$ F) накладываются своими максимумами: сумма орбитальных радиусов (1,98 Å) и сумма атомных радиусов Слейтера (1,95 Å) почти точно соответствуют наблюдаемому межатомному расстоянию.

Среднее отклонение межатомных расстояний, рассчитанных с использованием радиусов из табл. 20, от экспериментальных, составляет для кристаллов самого различного типа $\pm 0,12$ Å. Значит, точность этой системы не очень высока и принцип аддитивности радиусов имеет свои естественные ограничения. Можно добиться более высокой точности, если применить принцип аддитивности к более узкой группе соединений и построить систему радиусов только для нее. Так были построены системы ковалентных (Хаггинс, 1926; Гольдшмидт, 1927—1929), тетраэдрических радиусов для существенно ковалентных веществ со структурой типа алмаз — сфалерит — халькопирит (Полинг, Хаггинс, 1934) и другие системы. Многие из них имеют сейчас только историческое значение, и мы не будем останавливаться на их выводе подробно. Покажем только на одном — двух примерах, что должно суще-

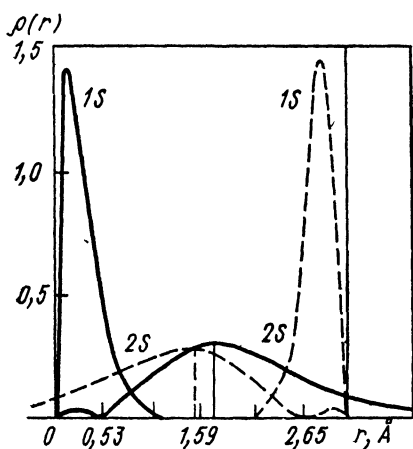


Рис. 36. Наложение радиальных электронных плотностей двух атомов лития на расстоянии друг от друга, равно межатомному расстоянию в кристалле металлического лития

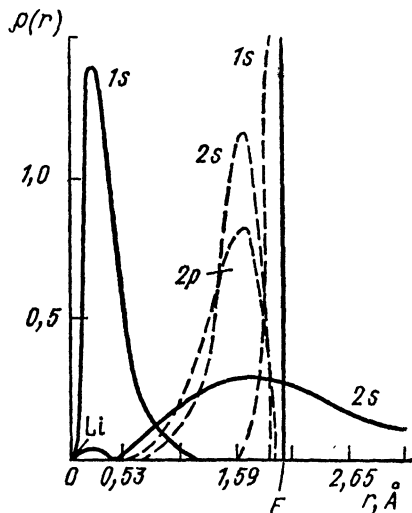


Рис. 37. Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора, находящихся на расстоянии друг от друга, равно кратчайшему межатомному расстоянию в кристалле LiF

ствовать небольшое различие между *ковалентными* и *металлическими радиусами*. Так, для Sn находим ковалентный радиус как половину межатомного расстояния Sn—Sn в сером олове α -Sn: $r_k = 2,80/2 = 1,40$ Å. Таков же тетраэдрический радиус Sn, так как серое олово имеет структуру алмаза. Однако металлический радиус Sn следует определить как половину кратчайшего межатомного расстояния в белом олове β -Sn: $r_m = 3,03/2 = 1,51$ Å. В табл. 20 в качестве атомного радиуса r_a олова фигурирует промежуточное значение 1,45 Å.

Для меди нетрудно найти значение металлического радиуса из межатомного расстояния в металле: $r_m = 2,56/2 = 1,28$ Å. Тетраэдрический ковалентный радиус меди можно определить из межатомных расстояний в кристаллах со структурой типа сфалерита CuCl, CuBr, CuI; он оказывается равным 1,35 Å. Это значение приводится в системе r_a Слейтера (см. табл. 20). Для Zn r_m и r_k гораздо ближе: 1,33 и 1,31 Å ($r_a = 1,35$ Å).

Следует также помнить о влиянии кратности связи на ковалентные радиусы:

Радиус (Å)	B	C	N	O	Si	P	S
в простой связи	0,88	0,772	0,70	0,66	1,17	1,10	1,04
в двойной связи	0,76	0,665	0,60	0,55	1,07	1,00	0,94
в тройной связи	0,68	0,602	0,55	0,50	1,00	0,93	0,87

Зависимость ковалентного радиуса атома r_k от степени двое-связности k может быть представлена полуэмпирическим уравнением Полинга:

$$r = r_1 - (r_1 - r_2) \frac{3k}{2k + 1},$$

где r_1 — ковалентный радиус для простой (ординарной связи), r_2 — для двойной. Это уравнение действует в тех случаях, когда связь частично двойная. Например, как уже отмечалось, кратность связи C—C в графите составляет $4/3$, т. е. $k = 1/3$. Из приведенного уравнения с помощью значений r_1 и r_2 для C получаем $r = 0,708$ Å. Экспериментальное значение радиуса углерода в графите 0,71 Å.

Б. Ионные радиусы

Вернемся снова к рис. 37 и обратим внимание, что валентный $2s$ -электрон Li расположен на столь диффузной орбитали (см. рис. 36), что при наложении электронных плотностей Li и F, отстоящих на длину связи, он оказывается целиком в области валентной оболочки последнего. Другими словами, этот электрон неизбежно подвергается гораздо большему воздействию (возмущению) со стороны атома F, чем остова собственного атома Li. Это возмущение перестраивает $2s$ -орбиталь Li таким образом, что она становится больше похожей на $2p$ -орбиталь F, чем на исходную. Правильно будет сказать, что она центрируется в кристалле скорее вокруг ядра атома F, чем атома Li, т. е. принадлежит в большей степени первому, чем второму. Это и есть не что иное,

как перенос электрона от катиона к аниону или образование ионов Li^+ и F^- .

Кроме того, заметим, что на рис. 37 появляется некоторый минимум электронной плотности по линии связи $\text{Li}^+ - \text{F}^-$, который естественно рассматривать как границу между ионами или место их соприкосновения. Если принять эту точку зрения, то окажется что ион Li^+ значительно (примерно вдвое) меньше по размеру, чем ион F^- .

Итак, распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических, а именно оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по линии связи. Логично считать этот минимум областью контакта между отдельными ионами и попытаться определить их радиусы как расстояния от ядра до указанного минимума (см. разд. 4).

Обычным результатом рентгеноструктурного анализа являются координаты атомов в кристалле, т. е. данные о межатомных расстояниях, которые следует затем каким-то способом разделить на доли отдельных ионов. Из этих экспериментальных данных можно получить лишь сведения о различии размеров атомов или ионов и о степени их постоянства в пределах некоторой группы соединений. Исключение составляют гомоатомные соединения, т. е. кристаллы простых веществ, для которых задача определения атомного радиуса решается просто (см. предыдущий раздел).

Ясно, что польза концепции радиусов зависит от того, насколько широко может быть применен принцип аддитивности радиусов, т. е. можно ли радиусы ионов, определенные для одного вещества (или группы веществ), переносить на другие вещества (или группы веществ). Давно было замечено, что размерам ионов в кристаллах можно приписать постоянные эффективные радиусы лишь в первом приближении. Этот вывод следует из сопоставления межатомных расстояний в таких парах простых бинарных кристаллов, в которых либо анион не меняется ($\text{AB} - \text{CB}$), откуда можно найти разность радиусов катионов A и C , либо катион общий ($\text{AB} - \text{AD}$), откуда можно получить разность радиусов анионов B и D . Если ограничиться для примера группой щелочных галогенидов (исключая соли лития), то нетрудно найти, что различие радиусов K и Na составляет 0,30—0,33 Å, а радиусов F и Cl — 0,45—0,50 Å. Подобным образом в группе оксидов и халькогенидов щелочноземельных металлов со структурой типа NaCl разность радиусов Ca и Mg изменяется в пределах 0,23—0,30 Å, а радиусов O и S колеблется от 0,37 до 0,50 Å. Из этих примеров очевидно, что едва ли есть смысл определять значение радиуса иона с точностью больше, чем 0,05 Å, или требовать от системы радиусов предсказания на основе принципа аддитивности межатомных расстояний в среднем со значительно лучшей точностью. Другой вывод из тех же наблюдений заключается в том, что, располагая только суммой экспериментальных данных по меж-

атомным расстояниям, невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов — *ионные радиусы*. Для этого нужно знать по крайней мере радиус одного какого-либо иона или отношение радиусов ионов хотя бы в одном кристалле. Поэтому в 20-х годах, когда стало ясно, что система радиусов Брэгга не удовлетворяет очевидным требованиям ионной модели, появились критерии такого деления, использующие некоторые предположения теоретического или полуэмпирического характера.

Первым по времени был критерий, предложенный А. Ланде (1920). Он предположил, что в кристаллах с крупными анионами и мелкими катионами должен существовать непосредственный контакт между первыми, т. е. катионы как бы начинают слегка «болтаться» в крупной пустоте между анионами. Это предположение подтверждается сопоставлением межатомных расстояний (\bar{A}) в следующих парах соединений Mg и Mn со структурой типа NaCl: MgO 2,10; MnO 2,24; $\Delta=0,14$; MgS 2,60; MnS 2,61; $\Delta=0,01$; MgSe 2,73; MnSe 2,73; $\Delta=0,00$. Из значений Δ следует, что уже для сульфидов и тем более для селенидов Mg и Mn межатомные расстояния практически одинаковы. Это означает, что размеры катионов перестают влиять на период ячейки, который контролируется только расстоянием анион — анион, равным $R\sqrt{2}$. Отсюда нетрудно вычислить и радиус аниона как половину этого расстояния: в нашем примере $r(S^{2-})=1,83 \text{ \AA}$, $r(Se^{2-})=1,93 \text{ \AA}$. Этих значений вполне достаточно для того, чтобы вывести далее полную систему ионных радиусов из некоторой совокупности межатомных расстояний.

Однако критерий Ланде не был вначале применен столь широко, поскольку через некоторое время появились более обоснованные вычисления ионных радиусов. В 1926 г. В. М. Гольдшмидт использовал для этих целей данные финского ученого А. Вазашерны (1923), который разделил наблюдаемые межатомные расстояния в кристаллах пропорционально отношениям рефракции ионов. Последние он нашел из допущения, что протон, лишенный электронной оболочки, не дает вклад в рефракцию водного раствора, следовательно, ее можно отнести целиком за счет аниона. Так, Вазашерна установил, что радиус O^{2-} равен 1,32 \AA , а радиус F^{-} 1,33 \AA . Для В. М. Гольдшмидта этих данных оказалось достаточно, чтобы вывести полную систему ионных радиусов, которая в последующее время неоднократно дополнялась и уточнялась (В. Захарисен, 1931; Е. Кордес, 1940; Л. Аренс, 1952; Н. В. Белов, Г. Б. Бокий, 1954; и др.). Наиболее обоснованной и подробной является система Р. Шэннона и Ч. Пруитта (1970) (табл. 21).

Почти одновременно с Гольдшмидтом и независимо от него Л. Полинг (1927) дал другой подход к оценке радиусов ионов. Он предположил, что в таких кристаллах, как $Na^{+}F^{-}$, $K^{+}Cl^{-}$, $Rb^{+}Br^{-}$, $Cs^{+}I^{-}$, состоящих из изоэлектронных ионов, подобных одному и тому же инертному газу (Ne, Ar, Xe и Kr соответственно), радиусы катиона и аниона должны быть обратно пропорциональными эффективным зарядам ядра, действующим на внешние элект-

Эф фективные ионные радиусы

Ион	КЧ	$r_{и}$	Ион	КЧ	$I_{и}$	Ион	КЧ	$r_{и}$
1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ac ³⁺	6	1,12	Br ³⁺	4, кв	0,59	Cr ⁵⁺	4	0,35
Ag ⁺	2	0,67	Br ⁵⁺	3	0,21		6	0,49
	4	1,00	Br ⁷⁺	4	0,25		8	0,57
	4, кв	1,02		6	0,39	Cr ⁶⁺	4	0,26
	5	1,09	C ⁴⁺	4	0,15		6	0,32
	6	1,15		6	0,16	Cs ¹⁺	6	1,67
	7	1,22	Ca ²⁺	6	1,00		8	1,74
	8	1,28		7	1,06		9	1,78
Ag ²⁺	4, кв	0,79		8	1,12		10	1,81
	6	0,94		9	1,18		11	1,85
Ag ³⁺	4, кв	0,67		10	1,23		12	1,88
	6	0,75		12	1,34	Cu ¹⁺	2	0,46
Al ³⁺	4	0,39	Cd ²⁺	4	0,78		4	0,60
	5	0,48		5	0,87		6	0,77
	6	0,53		6	0,95	Cu ²⁺	4, кв	0,57
Am ²⁺	7	1,21		7	1,03		4	0,57
	8	1,26		8	1,10		5	0,65
	9	1,31		12	1,31		6	0,73
Am ³⁺	6	0,98	Ce ³⁺	6	1,01	Cu ³⁺	6	0,54(нс)
	8	1,09		7	1,07	Dy ²⁺	6	1,07
Am ⁴⁺	6	0,85		8	1,14		7	1,13
	8	0,95		9	1,20		8	1,19
As ³⁺	6	0,58		10	1,25	Dy ³⁺	6	0,91
As ⁵⁺	4	0,33		12	1,34		7	0,97
	6	0,56	Ce ⁴⁺	6	0,87		8	1,03
As ³⁻	—	1,91		8	0,97		9	1,08
At ⁷⁺	6	0,62		10	1,07	Er ³⁺	6	0,89
Au ⁺	6	1,37		12	1,14		7	0,95
Au ³⁺	4, кв	0,68	Cf ³⁺	6	0,95		8	1,00
	6	0,85	Cf ⁴⁺	6	0,82		9	1,06
Au ⁵⁺	6	0,57		8	0,92	Eu ²⁺	6	1,17
B ³⁺	3	0,01	Cl ¹⁻	6	1,81		7	1,20
	4	0,11	Cl ⁵⁺	3	0,12		8	1,25
	6	0,27	Cl ⁷⁺	4	0,08		9	1,30
Ba ²⁺	6	1,35		6	0,27		10	1,35
	7	1,38	Cm ³⁺	6	0,97	Eu ³⁺	6	0,95
	8	1,42	Cm ⁴⁺	6	0,85		7	1,01
	9	1,47		8	0,95		8	1,07
	10	1,52	Co ²⁺	4	0,58(вс)		9	1,12
	11	1,57		5	0,67	F ¹⁻	2	1,29
	12	1,61		6	0,65(нс)		3	1,30
Be ²⁺	3	0,16		6	0,75(вс)		4	1,31
	4	0,27		8	0,90		6	1,33
	6	0,45	Co ³⁺	6	0,55(нс)	F ⁷⁺	6	0,08
Bj ³⁺	5	0,96		6	0,61(вс)	Fe ²⁺	4	0,63(вс)
	6	1,03	Co ⁴⁺	4	0,40		4, кв	0,64
	8	1,17		6	0,53(вс)		6	0,61(нс)
Bi ⁵⁺	6	0,76	Cr ²⁺	6	0,73(нс)		6	0,78(вс)
Bk ³⁺	6	0,96		6	0,80(вс)		8	0,92(вс)
Bk ⁴⁺	6	0,83	Cr ³⁺	6	0,62	Fe ³⁺	4	0,49(вс)
	8	0,93	Cr ⁴⁺	4	0,41		5	0,58
Br ¹⁻	6	1,96		6	0,55		6	0,55(нс)
	6	0,65(нс)		6	0,76		5	0,63

1	2	3	1	2	3	1	2	3
	8	0,78(BC)		8	0,92			
Fe ⁴⁺	6	0,59	Lu ³⁺	6	0,86	Ni ³⁺	6	0,69
Fe ⁶⁺	4	0,25		8	0,98		6	0,56(НС)
Fr ¹⁺	6	1,80		9	1,03	Ni ⁴⁺	6	0,60(НС)
Ga ³⁺	4	0,47	Mg ²⁺	4	0,57	No ²⁺	6	0,48(НС)
						Np ²⁺	6	1,10
	5	0,55		5	0,66	Np ³⁺	6	1,01
Gd ⁸⁺	6	0,62		6	0,72	Np ⁴⁺	6	0,87
	6	0,94		8	0,89		8	0,98
	7	1,00	Mn ²⁺	4	0,66(BC)	Np ⁵⁺	6	0,75
	8	1,05		5	0,75(BC)	Np ⁶⁺	6	0,72
Ge ²⁺	9	1,11		6	0,67(НС)	Np ⁷⁺	6	0,71
Ge ⁴⁺	6	0,73			0,83(BC)	O ²⁻	2	1,35
	4	0,39		7	0,90(BC)		3	1,36
	6	0,53		8	0,96		4	1,38
H ¹⁺	1	0,10	Mn ³⁺	5	0,58		6	1,40
H ¹⁻		1,36		6	0,58(НС)		8	1,42
Hf ⁴⁺	4	0,58			0,65(BC)	OH ¹⁻	2	1,32
	6	0,71	Mn ⁴⁺	4	0,39		3	1,34
	7	0,76		6	0,53		4	1,35
	8	0,83	Mn ⁵⁺	4	0,33		6	1,37
Hg ¹⁺	3	0,97	Mn ⁶⁺	4	0,26	Os ¹⁺	6	0,63
	6	1,19	Mn ⁷⁺	4	0,25	Os ⁵⁺	6	0,58
Hg ²⁺	2	0,69		6	0,46	Os ⁹⁺	5	0,49
	4	0,96	Mo ³⁺	6	0,69		6	0,55
	6	1,02	Mo ⁴⁺	6	0,65	Os ⁷⁺	6	0,53
	8	1,14	Mo ⁵⁺	4	0,46	Os ⁸⁺	4	0,39
Ho ³⁺	6	0,90		6	0,61	P ³⁻		1,86
	8	1,02	Mo ⁶⁺	4	0,41	P ³⁺	6	0,45
	9	1,07		5	0,50	P ⁵⁺	4	0,17
	10	1,12		6	0,59		5	0,29
I ¹⁻	6	2,20		7	0,73		6	0,38
I ⁵⁺	3	0,44	N ³⁻	4	1,48	Pa ³⁺	6	1,04
	6	0,95	N ³⁺	6	0,16	Pa ⁴⁺	6	0,90
I ⁷⁺	4	0,42	N ⁵⁺	6	0,13		8	1,01
	6	0,53	Na ¹⁺	4	0,99	Pa ⁵⁺	6	0,78
In ³⁺	4	0,62		5	1,00		8	0,91
	6	0,80		6	1,02		9	0,95
	8	0,92		7	1,12	Pb ²⁺	4, пир	0,98
Ir ³⁺	6	0,68		8	1,18		6	1,19
Ir ⁴⁺	6	0,63		9	1,24		7	1,23
Ir ⁵⁺	6	0,57		12	1,39		8	1,29
K ¹⁺	4	1,37	Nb ²⁺	6	0,71		9	1,35
	6	1,38	Nb ³⁺	6	0,72		10	1,40
	7	1,46	Nb ⁴⁺	6	0,68		11	1,45
	8	1,51		8	0,79		12	1,49
	9	1,55	Nb ⁵⁺	4	0,48	Pb ⁴⁺	4	0,65
	10	1,59		6	0,64		5	0,73
	12	1,64		7	0,69		6	0,78
La ³⁺	6	1,03		8	0,74		8	0,94
	7	1,10	Nd ²⁺	8	1,29	Pd ¹⁺	2	0,59
	8	1,16		9	1,35	Pd ²⁺	4, кв	0,64
	9	1,22	Nd ³⁺	6	0,98		6	0,86
	10	1,27		8	1,11	Pd ³⁺	6	0,74
	12	1,36		9	1,16	Pd ⁴⁺	6	0,62
				12	1,27	Pm ³⁺	6	0,97
La ¹⁺	6	0,90	Ni ²⁺	4	0,55		8	1,09
Li ¹⁺	4	0,59		4, кв	0,49		9	1,14

1	2	3	1	2	3	1	2	3
Po ⁴⁺	6	0,94	Sm ²⁺	7	1,22		6	0,89
	8	1,08		8	1,27		8	0,98
Po ⁶⁺	6	0,67		9	1,32	Tm ²⁺	6	1,03
Pr ³⁺	6	0,99	Sm ³⁺	6	0,96		7	1,09
	8	1,13		7	1,02	Tm ³⁺	6	0,88
	9	1,18		8	1,08		8	0,99
Pr ⁴⁺	6	0,85		9	1,13		9	1,05
	8	0,96		12	1,24	Tu ³⁺	6	0,88
Pt ²⁺	4 кв	0,60	Sn ²⁺	8	1,22		8	0,99
	6	0,80	Sn ⁴⁺	4	0,55	U ³⁺	6	1,03
Pt ⁴⁺	6	0,63		5	0,62	U ⁴⁺	6	0,89
Pt ⁵⁺	6	0,57		6	0,69		7	0,96
Pu ³⁺	6	1,00		7	0,75		8	1,00
Pu ⁴⁺	6	0,86		8	0,81		9	1,05
	8	0,96		8	1,18		12	1,17
Pu ⁵⁺	6	0,74	Sr ²⁺	6	1,21	U ⁵⁺	6	0,76
Pu ⁶⁺	6	0,71		7	1,26		7	0,84
Ra ²⁺	8	1,48		8	1,26	U ⁶⁺	2	0,45
	12	1,70		9	1,31		4	0,52
Rb ¹⁺	6	1,52		10	1,36		6	0,73
	7	1,56		12	1,44		6	0,81
	8	1,61	Ta ³⁺	6	0,72		7	0,86
	9	1,63	Ta ⁴⁺	6	0,68	V ²⁺	6	0,79
	10	1,66	Ta ⁵⁺	6	0,64	V ³⁺	6	0,64
	11	1,69		7	0,69	V ⁴⁺	5	0,53
	12	1,72		8	0,74		6	0,58
	14	1,83	Tb ³⁺	6	0,92		8	0,72
Re ⁴⁺	6	0,63		7	0,98	V ⁵⁺	4	0,36
Re ⁵⁺	6	0,58		8	1,04		5	0,46
Re ⁶⁺	6	0,55		9	1,10		6	0,54
Re ⁷⁺	4	0,38	Tb ⁴⁺	6	0,76	W ⁴⁺	6	0,66
	6	0,53		8	0,88	W ⁵⁺	6	0,62
Rh ³⁺	6	0,67	Tc ⁴⁺	6	0,65	W ⁶⁺	4	0,44
Rh ⁴⁺	6	0,60	Tc ⁵⁺	6	0,60		5	0,51
Rh ⁵⁺	6	0,55	Tc ⁷⁺	4	0,37		6	0,60
Ru ³⁺	6	0,68		6	0,56	Xe ⁸⁺	4	0,40
Ru ⁴⁺	6	0,62	Te ²⁻	6	2,21		6	0,48
Ru ⁵⁺	6	0,57	Te ⁴⁺	3	0,52	Y ³⁺	6	0,90
Ru ⁷⁺	4	0,38		4	0,66		7	0,96
Ru ⁹⁺	4	0,36		6	0,97		8	1,02
S ²⁻	6	1,84	Te ⁶⁺	4	0,43		9	1,08
S ⁴⁺	6	0,37		6	0,56	Yb ²⁺	6	1,02
S ⁶⁺	4	0,12	Th ¹⁺	6	0,94		7	1,08
	6	0,29		8	1,05		8	1,14
Sb ³⁺	4, пир	0,76		9	1,09	Yb ³⁺	6	0,87
	5	0,80		10	1,13		7	0,93
	6	0,76		11	1,18		8	0,99
Sb ⁵⁺	6	0,60		12	1,21		8	0,99
Sb ³⁻		2,08	Ti ²⁺	6	0,86	Zn ²⁺	9	1,04
Sc ³⁺	6	0,75	Ti ³⁺	6	0,67		4	0,60
	8	0,87	Ti ⁴⁺	4	0,42		5	0,68
				5	0,53		6	0,74
Se ²⁻	6	1,98		6	0,61		8	0,90
Se ⁴⁺	6	0,50		8	0,74	Zr ⁴⁺	4	0,59
Se ⁶⁺	4	0,28		8	0,74		5	0,66
	6	0,42	Tl ¹⁺	6	1,50		6	0,72
Si ⁴⁺	4	0,26		8	1,59		7	0,78
	6	0,40		12	1,70		8	0,84
			Tl ³⁺	4	0,75		9	0,89

Примечание. Сокращения в таблице: кв — квадрат, пир — пирамида, вс — высокоспиновые, нс — низкоспиновые состояния.

ронные оболочки. С учетом экранирования эффективный заряд ядра $Z^* = Z - S$, где Z — заряд ядра (порядковый номер элемента), S — константа экранирования, зависящая от числа и типа внутренних электронов. Так, для неоподобных Na^+ и F^- $S = 4,52$. Тогда отношение радиусов Na^+ и F^- равно $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{F}^-} = (9 - 4,52)/(11 - 4,52) = 4,48/6,48 = 0,69$. Учитывая, что $R(\text{Na}-\text{F}) = 2,31$, нетрудно найти $r_{\text{Na}^+} = 0,95$, $r_{\text{F}^-} = 1,36$ Å. Этим путем Полинг определил «одновалентные» радиусы r_1 многих ионов, т. е. такие радиусы, которыми они обладали бы в структуре типа хлористого натрия, состоящей из одновалентных ионов. Затем он ввел поправку на сжатие в кристаллическом поле катиона или расширение аниона с зарядом z

$$r_z = r_1 z^{-2/(n-1)}. \quad (37)$$

Такое соотношение между «кристаллическим» r_z и «одновалентным» r_1 радиусами следует из уравнения Борна — Ланде (10). Например, для Ca^{2+} $r_1 = 1,18$, $r_2 = 0,99$ Å при показателе отталкивания $n = 9$.

Замечательным оказалось близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов, основанных на независимых критериях Гольдшмидта, Полинга и Ланде. Это совпадение не могло не произвести большого впечатления на современников и последующие поколения ученых, в результате чего со временем возникло представление, что понятие «радиус иона» отражает некую объективную реальность. При этом постепенно была забыта точка зрения самих создателей первых систем ионных радиусов, которые рассматривали их как некоторые эффективные величины. Так, Гольдшмидту принадлежат следующие слова: «Ясно, что определяемый радиус есть эффективный, или кажущийся, а не действительный». Полинг утверждал: «Функция распределения электронов в ионе не имеет определенной границы... Поэтому нельзя приписать иону какой-то характерный для него размер. Кажущийся радиус иона зависит от того, какое физическое свойство рассматривается, и будет различным для разных свойств».

Тем не менее до сих пор остается справедливым и высказывание А. Е. Ферсмана: «...как бы ни относиться к физическому смыслу радиусов ионов... они имеют огромное практическое значение как величины, с которыми легко и просто можно оперировать как в кристаллохимии, так и в геохимии». Действительно, располагая набором величин порядка сотни — числа элементов, можно приближенно предсказать многие тысячи межатомных расстояний, их разностей или отношений. Для кристаллохимии это обстоятельство радикальным образом облегчает анализ экспериментальных данных и обеспечивает возможность свертки громадной информации.

Чтобы правильно пользоваться системой ионных радиусов (см. табл. 21), необходимо запомнить следующие основные правила.

Во-первых, как давно было замечено, радиус иона зависит от координационного числа: чем больше КЧ, тем больше радиус иона. Если в таблицах приводятся стандартные радиусы ионов для КЧ=6, то для других КЧ следует ввести такие приближенные поправки: умножить их на 1,03 для перехода к КЧ=8 и на 0,93—0,95 для перехода к КЧ=4 (Гольдшмидт, 1926). В табл. 21 приводятся эмпирические значения радиусов ионов для разных КЧ. Так, для Si^{2+} радиус увеличивается почти на 0,3 Å, или на 20%, при изменении КЧ от 6 до 12. Для анионов подобная зависимость гораздо слабее, но ее нельзя не учитывать. На рис. 38 показана

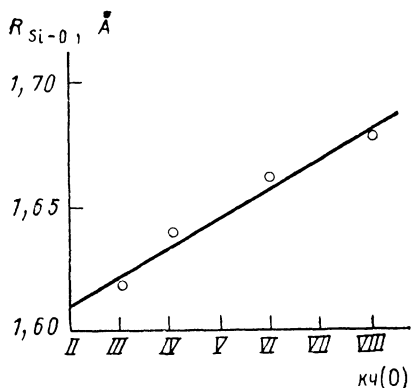


Рис. 38. Зависимость межатомного расстояния Si—O от координационного числа кислорода

зависимость расстояния Si—O от КЧ(O) при неизменном КЧ (Si)=4, т. е. предположительно при постоянном радиусе последнего. Из рисунка видно, что радиус O^{2-} почти линейно зависит от КЧ и при увеличении его на 1 $r_{\text{O}^{2-}}$ увеличивается приблизительно на 0,02 Å. Такая ситуация отражает лишь кажущуюся большую способность аниона к сохранению своего размера, а на самом деле оно обязано жесткости связи Si—O, тогда как изменение длин других связей M—O условно относится почти целиком за счет изменения размера катионов с меньшим зарядом z . Это вынужденное закрепление за анионом почти постоянного радиуса является следствием описания ионов как сферических образований, в то время как в цепочке связей типа Si—O—M ион кислорода неизбежно поляризуется, его электронная оболочка в высшей степени несферична. Вообще анионы лишь в очень грубом приближении могут быть изображены правильными сферами, если их катионное окружение неоднородно. Такая качественная картина находит подтверждение в картах распределения электронной плотности (см. ниже, разд. 4).

Радиус иона весьма сильно зависит от его заряда в соответствии с соотношением (37). Для катиона с ростом заряда он заметно уменьшается. Так, для Mn^{2+} он равен 0,97 (КЧ=6), для Mn^{4+} — 0,68 (КЧ=6), для Mn^{6+} — 0,41 (КЧ=4) и Mn^{7+} — 0,40 Å (КЧ=4). Если сопоставить эти данные с табл. 2 (гл. II), где приведены орбитальные радиусы внешних электронных оболочек ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} , то нетрудно сделать вывод, что радиусы катионов с небольшим зарядом значительно превышают их орбитальные радиусы, но при увеличении заряда катиона эти значения асимптотически сближаются, т. е. электростатическое поле

кристалла стягивает ионы вплоть до соприкосновения максимум электронной плотности их оболочек.

Необходимо иметь в виду влияние ковалентности на межатомные расстояния, а значит, и радиусы ионов. Это влияние было давно отмечено Гольдшмидтом на примере галогенидов серебра. В табл. 22 приведены межатомные расстояния в этих соединениях по сравнению с суммой ионных радиусов. В качестве критерия ковалентности используется потенциал ионизации галоида I_X . Можно видеть, что с ростом ковалентности (уменьшением I_X) разность между наблюдаемой длиной связи и суммой радиусов ионов увеличивается.

Гораздо позже Р. Шэннон (1974, 1976) предложил использовать в качестве вещества сравнения аналогичное соединение более электроположительного металла. Например, для соединений Ag таковыми будут соединения Na. В последнем столбце табл. 22 приводится отношение $\xi = R^3(\text{Ag}-\text{X})/R^3(\text{Na}-\text{X})$. Оно резко уменьшается от фторидов к йодидам, указывая на прогрессивное со-

Таблица 22

Влияние ковалентности на размеры атомов в галоидах серебра

Кристалл	I_X , эВ	Тип структуры	Наблюдаемое расстояние Ag—X, Å	$r_{\text{Ag}^+} + r_{\text{X}^-}$	Δ , %	ξ
AgF	17,42	NaCl	2,46	2,48	1	1,20
AgCl	13,01	NaCl	2,77	2,96	7	0,95
AgBr	11,84	NaCl	2,88	3,11	8	0,90
AgI	10,44	ZnS	2,99	3,35	12	0,82

кращение длины связи в более ковалентном соединении Ag с уменьшением ЭО лиганда.

По этим причинам авторы системы ионных радиусов, приведенных в табл. 21, отнесли их только к наиболее ионным кристаллам — фторидам и кислородным соединениям.

На рис. 39 показана периодическая зависимость атомных и ионных ($KЧ=6$) радиусов от порядкового номера элемента. Одна из наиболее характерных черт этой зависимости — уменьшение размеров катионов от начала к концу каждого периода. Крутое падение размеров ионов от низковалентных (щелочные металлы) к высокозаряженным (N^{5+} , Cr^{6+} и т. п.) нарушается лишь в семействах переходных металлов, где уменьшение радиусов более медленное. Длительное плавное уменьшение радиусов ионов лантаноидов TR^{3+} было названо В. М. Гольдшмидтом *лантаноидным сжатием*: радиусы тяжелых лантаноидов (Lu^{3+}) почти на 0,2 Å меньше, чем радиусы легких (La^{3+}). Размер иона Y^{3+} оказывается тождественным радиусу Ho^{3+} , т. е. по геометрическим свойствам он ближе к тяжелому TR, которые поэтому иногда называют «иттриевой» группой в отличие от более легких лантаноидов «цериевой» группы.

Основное значение лантаноидного сжатия состоит в том, что элементы VI периода оказываются очень близкими по размеру к их аналогам по группам V периода. Так, Hf^{4+} на 0,02 Å мельче, чем Zr^{4+} , W^{6+} на 0,01 Å больше Mo^{6+} , Ta^{5+} и Nb^{5+} практически одинакового размера. Этот эффект сближает также размеры тяжелых платиноидов (Os, Ir, Pt) с более легкими (Ru, Rh, Pd), Au

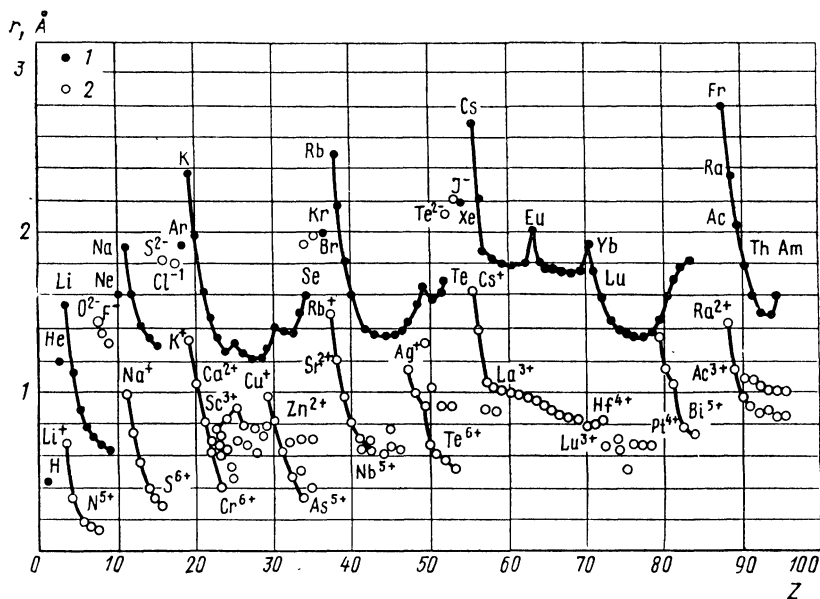


Рис. 39. Периодическая зависимость атомных (1) и ионных (2) радиусов от порядкового номера элемента Z

и Ag и т. д. Он играет большую роль в изоморфизме этих элементов (см. гл. VIII).

Влияние кристаллического поля на радиусы ионов переходных металлов будет рассмотрено в разд. 3.

В. Соотношение между атомными и ионными радиусами

По Дж. Слейтеру (1964), атомные и ионные радиусы измеряют совершенно различные вещи, но между ними не существует никакого противоречия. Говоря «различные вещи», он имел в виду, что атомные радиусы — расстояния от ядра до максимума перекрытия электронных плотностей ближайших соседей, а ионные радиусы, наоборот, до минимума в электронной плотности по линии связи. Однако, несмотря на это, обе серии пригодны для приближенного определения межатомных расстояний в кристаллах самого разного типа, так как атомные радиусы электроположительных ионов приблизительно на $0,85 \pm 0,1$ Å больше, чем ионные радиусы соответствующих катионов, в то время как атомные радиусы электроотрицательных атомов на ту же величину

меньше, чем радиусы анионов (см. рис. 39). Отсюда ясно, что сумма атомных и ионных радиусов для каждой данной пары элементов практически одинакова. Например, сумма ионных радиусов Na^+ и Cl^- составляет $1,02 + 1,81 = 2,83 \text{ \AA}$, а сумма атомных радиусов Na и $\text{Cl} - 1,80 + 1,00 = 2,80 \text{ \AA}$.

Г. Ван-дер-ваальсовы радиусы

Если атомы в кристалле непосредственно контактируют друг с другом, но не соединены валентными связями, а притягиваются только силами Ван-дер-Ваальса, то расстояния между ними определяются так называемыми *ван-дер-ваальсовыми радиусами*. Поскольку контактирующие таким образом атомы обладают обычно уже заполненными за счет других связей электронными оболочками, то такие радиусы близки к соответствующим ионным радиусам. В табл. 23 приведены найденные Л. Полингом в 1939 г.

Таблица 23

Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов (Å)

Атом	Полинг, 1939	Зефилов, Зоркий, 1964—1980	Атом	Полинг, 1939
H	1,2	1,15	As	2,0
He	1,50	—	Se	2,0
C	—	1,71	Br	1,95
N	1,5	1,50	Kr	2,02
O	1,40	1,29	Sb	2,2
F	1,35	1,40	Te	2,2
Ne	1,57	—	I	2,15
P	1,9	—	Xe	2,19
S	1,85	1,84		
Cl	1,80	1,90		
Ar	1,88	—		

размеры некоторых электроотрицательных атомов, для которых характерны ван-дер-ваальсовы взаимодействия. К ним добавлены половины межатомных расстояний в кристаллах инертных газов (см. табл. 18), которые измеряют, очевидно, ван-дер-ваальсовы радиусы последних. Сравнение данных таблиц 23 и 21 показывает, что они действительно близки к ионным радиусам (ср. O^{2-} , F^- , S^{2-} , Cl^- и др.), которые характеризуют размеры заполненных электронных оболочек. Интересно отметить, что радиус замыкающего период инертного газа как бы задает верхний уровень, к которому стремятся ван-дер-ваальсовы радиусы.

По Полингу, точность ван-дер-ваальсовых радиусов составляет $0,05-0,10 \text{ \AA}$. Их сумма с ошибкой такого порядка величины определяет типичное значение ван-дер-ваальсова контакта атомов. Полинг подчеркнул, что в молекулярных кристаллах ван-дер-ваальсовы радиусы атомов, связанных друг с другом ковалентной связью, зависят от угла между линией связи и направлением, в

котором измеряется ван-дер-ваальсов контакт. Например, в кристалле йода ковалентный радиус атома I внутри молекулы I₂ 1,34 Å, а межмолекулярные контакты свидетельствуют об изменении ван-дер-ваальсового радиуса I в пределах от 1,78 до 2,20 Å. Таким образом, этот атом можно представить себе как сильно искаженную сферу, «срезанную» со стороны ковалентного партнера¹.

Позже на основе значительно большего экспериментального материала (Зефилов, Зоркий, Порай-Кошиц, 1964—1980) было статистически показано, что для определения ван-дер-ваальсовых радиусов правильнее использовать не условие аддитивности $R_{AB} = r_A + r_B$, а среднегеометрическое соотношение $R_{AB} = 2\sqrt{r_A r_B}$. Определенные таким образом ван-дер-ваальсовы радиусы некоторых атомов даны в табл. 23. В целом, за исключением кислорода и хлора, они весьма близки к радиусам Полинга. Среднегеометрическое значение длины связи, очевидно, совпадает с суммой радиусов, если A=B, и меньше его, если A≠B. Например, для расстояния N...Cl $r_N + r_{Cl} = 3,40$ Å, а $2\sqrt{r_N r_{Cl}} = 3,38$ Å. Такая разница объясняется тем, что между различными атомами обычно возникает некоторое дополнительное притяжение, так как они часто несут на себе противоположные заряды (скажем, положительный на N и отрицательный на Cl в соответствии с их ЭО).

2. СЖАТИЕ АНИОНА И РАСШИРЕНИЕ КАТИОНА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ. ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Представим себе, что некий свободный ион перенесен в подготовленную для него пустоту в ионном кристалле. Останется ли электронное строение этого иона без всяких изменений? В электронном строении иона произойдут определенные изменения.

Действительно, катион в кристалле попадает в центр отрицательного потенциала, создаваемого всеми другими ионами структуры, а анион — в подобное поле положительного потенциала. Вследствие этого все электроны катиона, включая самые внутренние (см. подробнее разд. 5), будут как бы «выталкиваться» кристаллическим полем наружу, т. е. дестабилизироваться (уменьшать свою энергию), а электроны аниона, наоборот, будут как бы «втягиваться» полем вовнутрь. Это означает, что катион в кристалле будет увеличиваться в размере («расширяться») по сравнению со свободным состоянием, а анион, наоборот, уменьшаться («сжиматься»).

Этот эффект, предсказанный К. Фаянсом еще в 1924 г., позже неоднократно был подтвержден квантовомеханическими расчетами поведения иона в модельном электростатическом потенциале. Его приходится учитывать при анализе распределения дифференциальной электронной плотности ионного кристалла (см. разд. 4).

¹ В органической кристаллохимии эта модель называется моделью Стюарта.

Еще одним важным следствием стабилизации аниона и дестабилизации катиона в электростатическом поле является принципиальная возможность существования многозарядных анионов в кристалле. Как было отмечено в гл. II, ни один атом не обладает сродством ко второму и тем более третьему электронам, т. е. в свободном состоянии невозможны анионы типа O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и т. п. Однако в электростатическом поле, которое «сжимает» анион, т. е. стабилизирует все его орбитали, включая и самые внешние, это становится возможным. Во всяком случае, квантовомеханические расчеты допускают стабильное существование O^{2-} в чисто ионном кристалле. Поэтому нельзя отрицать в некоторых случаях вероятность удержания атомом кислорода более одного электрона, которые он отрывает от соседних катионов, т. е. реальности эффективных зарядов аниона от -1 до -2 (см. разд. 5).

Другого происхождения стабилизация, которую испытывает ион переходного металла с незаполненной d -оболочкой в кристаллическом поле. Рассмотрим кратко электростатический вариант теории кристаллического поля, развитый Г. Бете (1929). В этом варианте для простоты кристаллическое окружение переходного атома представляется лишь анионами первой координационной сферы, которые считаются точечными отрицательными зарядами (а анионные группировки — диполями).

В изолированном ионе переходного металла пять d -орбиталей энергетически эквивалентны (пятикратно вырождены). Все электроны имеют одинаковую вероятность размещения на любой из этих орбиталей, но они стремятся занять их таким образом, чтобы число неспаренных электронов, т. е. электронов с параллельными спинами, было максимальным (правило Гунда).

Напомним также, что d -орбитали обладают различными пространственными конфигурациями (см. рис. 3). Две из них, которые обозначаются символами d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, ориентируются вдоль декартовых осей координат. Три других орбитали, обозначаемые d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , концентрируются между осями. Поэтому в кристаллическом окружении они по-разному взаимодействуют с лигандами и перестают быть вырожденными по энергии — возникает расщепление d -уровней. Преимущественное заполнение электронами самых нижних по энергии орбиталей приводит к дополнительной стабилизации соединений переходных металлов.

Например, при октаэдрической координации электроны на разных d -орбиталях в различной степени отталкиваются лигандами, как показано на рис. 40. Легко представить, что электроны, размещающиеся на орбитали $d_{x^2-y^2}$ (рис. 40, а), будут сильнее отталкиваться отрицательными зарядами анионов (черные кружки), чем те, которые заполняют орбиталь d_{xy} (рис. 40, б). Поэтому энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали повышается относительно больше, чем энергия d_{xy} -орбитали. В результате происходит расщепление уровней на две группы, обозначаемые t_{2g} (три орбитали — d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) и e_g (две орбитали — d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Рис. 40, 41 показывают принципиальное различие в воздействии на d -орбитали октаэдри-

ческого (рис. 40) и кубического или тетраэдрического (рис. 41) окружений. Во втором случае схема расщепления d -уровней иная: более низкую по энергии группу e составляют две орбитали ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$), а более высокую t_2 — три орбитали (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}). В полях некубической симметрии (ромбической, моноклинной и др.) происходит дальнейшее расщепление d -уровней (рис. 42).

Если разность энергий двух групп орбиталей обозначить Δ , то

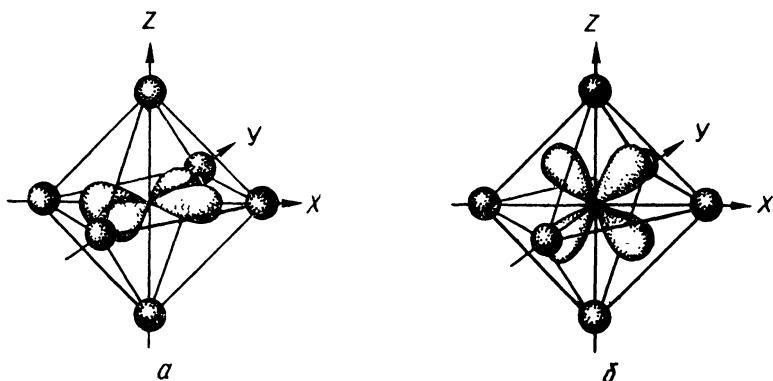


Рис. 40. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в октаэдрическом поле лигандов

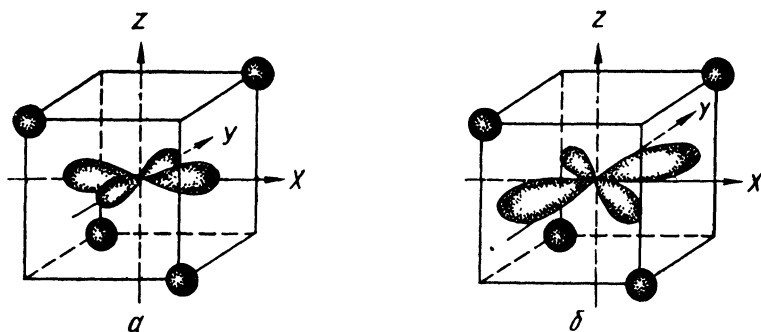


Рис. 41. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в тетраэдрическом поле лигандов

в октаэдрическом поле t_{2g} -орбитали понижают свою энергию относительно исходного уровня на $-2/5\Delta$, e_g -орбитали повышают ее на $3/5\Delta$, в тетраэдрическом (кубическом) окружении e -орбитали понижают свою энергию на $-3/5\Delta$, а t_{2g} -орбитали повышают ее на $2/5\Delta$ (за нуль энергии принимается средневзвешенная энергия d -орбиталей).

Таким образом, распределение по уровням d -электронов переходного металла в кристалле управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами (обозначим его энергией через λ) заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных спинов по правилу Гунда, а расщепле-

ние уровней в кристаллическом поле Δ благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней, даже если это приводит к спариванию между электронами.

В октаэдрическом поле ионы с конфигурациями d^1 , d^2 и d^3 (например Ti^{3+} , V^{3+} и Cr^{3+}) удовлетворяют обеим тенденциям одновременно при размещении всех электронов по одному на трех нижних t_{2g} -орбиталях. Соответствующие энергии стабилизации в кристаллическом поле (ЭСКП) будут $-2/5 \Delta$, $-4/5 \Delta$ и $-6/5 \Delta$. Однако ионы с конфигурациями d^4 , d^5 , d^6 и d^7 , примерами которых являются Cr^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , имеют две возможности. Если расщепление Δ мало, $\Delta < \pi$ (слабое поле), то электроны по-прежнему стремятся сохранить максимальное число параллельных спинов (так называемое *высокоспиновое состояние*), а если Δ велико, $\Delta > \pi$ (сильное поле), то энергетически выгодно как можно большему числу электронов разместиться на нижних t_{2g} -орбиталях (*низкоспиновое состояние*). Ионы с конфигурациями d^6 , d^9 , d^{10} (Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) имеют только один вариант распределения, так как t_{2g} -орбитали полностью заняты парами электронов.

В табл. 24, 25 приведена сводка электронных конфигураций и ЭСКП в октаэдрическом и тетраэдрическом (кубическом) полях.

Таблица 24

Стабилизация переходных элементов в октаэдрическом кристаллическом поле

Число d -электронов	Слабое поле			Сильное поле		
	электронная конфигурация	ЭСКП	μ	электронная конфигурация	ЭСКП	μ
1	t^1e^0	$-2/5 \Delta$	1,73	t^1e^0	$-2/5 \Delta$	1,73
2	t^2e^0	$-4/5 \Delta$	2,83	t^2e^0	$-4/5 \Delta$	2,83
3	t^3e^0	$-6/5 \Delta$	3,87	t^3e^0	$-6/5 \Delta$	3,87
4	t^3e^1	$-3/5 \Delta$	4,90	t^4e^0	$-8/5 \Delta$	2,83
5	t^3e^2	0	5,92	t^5e^0	-2Δ	1,73
6	t^4e^2	$-2/5 \Delta$	4,90	t^6e^0	$-12/5 \Delta$	0
7	t^5e^2	$-4/5 \Delta$	3,87	t^6e^1	$-9/5 \Delta$	1,73
8	t^6e^2	$-6/5 \Delta$	2,83	t^6e^2	$-6/5 \Delta$	2,83
9	t^6e^3	$-3/5 \Delta$	1,73	t^6e^3	$-3/5 \Delta$	1,73
10	t^6e^4	0	0	t^6e^4	0	0

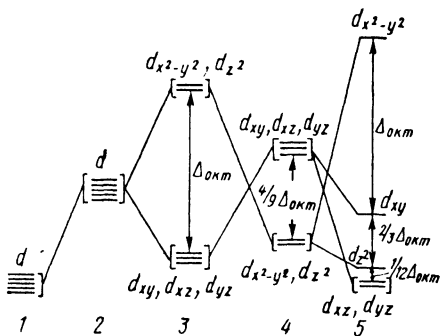


Рис. 42. Расщепление d -уровня кристаллическим полем разной симметрии: 1 — свободный ион, 2 — ион в сферическом поле, 3 — ион в октаэдрическом поле, 4 — ион в тетраэдрическом поле, 5 — ион в квадратном поле

В таблицах указаны также ожидаемые значения спинового магнитного момента μ (в магнетонах Бора). Можно видеть, что при числе d -электронов от 4 до 7 μ в слабом октаэдрическом поле значительно больше, чем в сильном поле. Именно поэтому соединения таких переходных металлов со слабым кристаллическим полем называются высокоспиновыми, а с сильным кристаллическим

Таблица 25

Стабилизация переходных элементов в тетраэдрическом кристаллическом поле

Число d -электронов	Электронная конфигурация	ЭСКП	μ
1	$e^1 t_2^0$	$-3/5 \Delta$	1,73
2	$e^2 t_2^0$	$-6/5 \Delta$	2,83
3	$e^2 t_1^1$	$-4/5 \Delta$	3,87
4	$e^2 t_2^2$	$-2/5 \Delta$	4,90
5	$e^2 t_2^3$	0	5,92
6	$e^3 t_2^3$	$-3/5 \Delta$	4,90
7	$e^4 t_2^3$	$-6/5 \Delta$	3,87
8	$e^4 t_1^4$	$-4/5 \Delta$	2,83
9	$e^4 t_2^5$	$-2/5 \Delta$	1,73
10	$e^4 t_2^6$	0	0

полем — низкоспиновыми. Для тетраэдрического окружения примеры низкоспиновых соединений неизвестны вследствие того, что величина стабилизации для него гораздо меньше, чем для октаэдрического окружения ($\Delta_{\text{тетр}} \approx 4/9 \Delta_{\text{окт}}$).

Величину энергии расщепления уровней обычно определяют в ходе исследования оптических спектров кристаллов, поскольку электронные переходы $t_2 \rightarrow e$ ответственны за поглощение в видимой области света и, следовательно, определяют окраску кристаллов¹. Из этих исследований нашли, например, что Δ для гидратов двухвалентных ионов первого переходного ряда изменяется от 7800 см^{-1} для иона Mn^{2+} до 11 000 см^{-1} для иона Cr^{2+} (это составляет от 24 до 33 ккал/г-ат). Вообще же с повышением валентности величина Δ существенно увеличивается и составляет для гидратов трехвалентных ионов того же ряда уже около 20 000 см^{-1} (около 60 ккал). Кроме того, Δ обычно возрастает примерно на 30% по мере перехода от первого переходного ряда ко второму и далее приблизительно на ту же величину при переходе от второго к третьему ряду.

Сила поля, т. е. величина Δ , зависит также от типа и природы лигандов, окружающих центральный ион переходного металла. Лиганды могут быть расположены в ряд по увеличению Δ , образуя так называемую спектрохимическую серию: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- <$

¹ По этой причине ионы переходных элементов иногда называют ионами-хромософорами.

$\langle \text{NO}_3^- \rangle < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{SiO}_4^{4-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{SO}_3^{2-} \ll \text{CN}^- \approx \text{S}_2^{2-}$.
 Лиганды в начале серии дают слабые кристаллические поля и в результате — высокоспиновые конфигурации переходных металлов, последние — сильные поля и низкоспиновые конфигурации. Критериями перехода от слабых к сильным полям служат магнитные свойства и межатомные расстояния. В галогенидах, оксидах и солях кислородных кислот большинство $3d$ -переходных металлов (за исключением Co^{3+} и Ni^{3+}) образует высокоспиновые состояния. В халькогенидах возможны и низкоспиновые состояния. Так, пирротин FeS ферромагнитен, что указывает на высокоспиновое состояние Fe в нем, а пирит FeS_2 диамагнитен, что свидетельствует о низкоспиновом состоянии Fe (все шесть d -электронов спарены на t_{2g} -орбиталях).

В дополнение к этому и расстояния $\text{Fe}-\text{S}$ различны в этих кристаллах при одинаковом $\text{KЧ}=6$: в пирротине 2,45, в пирите — 2,26 Å. Это указывает на значительное уменьшение размера (радиуса) переходного металла в сильном кристаллическом поле. В табл. 21 приведены значения эффективных радиусов переходных ионов в высокоспиновом (вс) и низкоспиновом (нс) состояниях, а на рис. 43, а и 43, б показаны эмпирические радиусы двух-

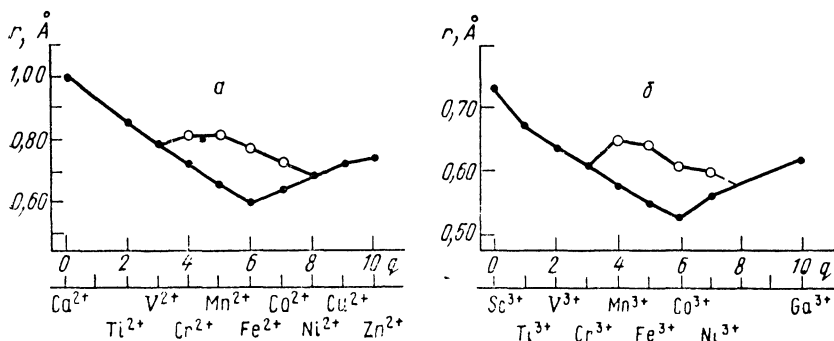


Рис. 43. Эффективные ионные радиусы переходных элементов IV периода:
 а — двухвалентных, б — трехвалентных, q — число d -электронов. Пустые кружки относятся к высокоспиновому состоянию иона

и трехвалентных $3d$ -элементов для октаэдрической координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях. Можно видеть, что минимумы на нижних кривых приходятся на Fe^{2+} и Co^{3+} соответственно, т. е. на ионы с шестью d -электронами, которые в низкоспиновом состоянии все размещаются на нижних орбиталях. С другой стороны, максимумы на верхних кривых приходятся на Mn^{2+} и Fe^{3+} , т. е. ионы с пятью d -электронами, которые в высокоспиновом состоянии не имеют стабилизации из-за того, что их d -электроны по одному распределены и на нижних, и на верхних орбиталях.

Энергетические свойства (устойчивость) кристаллов с переходными элементами также сильно зависят от их стабилизации кристаллическим полем. На рис. 44 приведена зависимость экспериментальных значений энергий решеток галогенидов двухвалентных металлов от порядкового номера Z . Значения U для соединений Ca, Mn, и Zn с 0, 5 и 10*d*-электронами с нулевой ЭСКП соединяются гладкой кривой. Можно было бы ожидать, что значения U для остальных переходных металлов попадут на эту кривую, однако они оказываются значительно выше ее. Отклонения логично объяснить в первую очередь действием ЭСКП, тем более что максимальные отклонения характерны для соединений V^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} (3, 8 и 9*d*-электронов), для которых максимальны и ЭСКП в слабом октаэдрическом поле. Если отнести отклонения от интерполяционной кривой целиком за счет ЭСКП, то для фторидов двухвалентных металлов получаются следующие значения (ккал/моль): TiF_2 —17, VF_2 —23, CrF_2 —30, MnF_2 —0, FeF_2 —22, CoF_2 —25, NiF_2 —35, CuF_2 —27. Однако эти эмпирические оценки ЭСКП нельзя считать точными, поскольку и радиусы (см. рис. 43) переходных металлов обнаруживают немонотонную зависимость от порядкового номера Z .

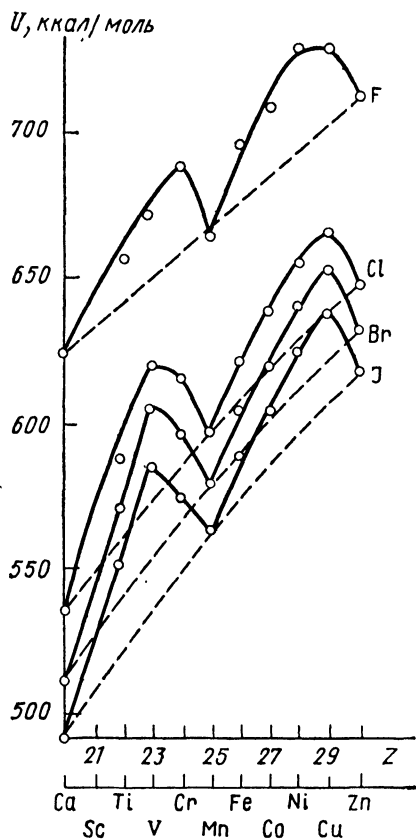


Рис. 44. Энергии решеток галогенидов двухвалентных металлов IV периода в зависимости от атомного номера Z

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И «КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ» РАДИУСЫ АТОМОВ

Как уже говорилось, с помощью рентгеноструктурного анализа кристаллохимик получает основные сведения об атомном строении кристалла — координаты атомов, межатомные расстояния, валентные углы, координационные числа и т. п. Из них он делает выводы о свойствах атома в кристалле, о его размерах, форме, характере химической связи и др.

Однако рентгеноструктурный анализ способен, кроме этого, дать и сведения о распределении электронной плотности, в том

числе о распределении валентных электронов в кристалле. Более того, он является единственным прямым экспериментальным методом для изучения картины распределения электронной плотности благодаря тому, что рентгеновские лучи рассеиваются именно электронами при прохождении через кристалл.

Конечно, эта задача предъявляет к рентгеноструктурному эксперименту чрезвычайно высокие требования в смысле точности измерения интенсивностей отражений, введения всех возможных поправок при получении из них структурных амплитуд, анализа допустимых погрешностей и т. д. Только в последние одно — два десятилетия удалось преодолеть многочисленные трудности, стоявшие на этом пути, и изучение распределения электронной плотности сделалось одним из важнейших разделов современной рентгенографии.

Одним из первых выводов, который был получен при анализе распределения электронов в области между атомами в кристалле, был вывод о том, что реально существуют принципиальные различия в характере такого распределения для основных классов кристаллов: ионных, ковалентных и металлических.

Среди ионных кристаллов наиболее частым объектом изучения был галит NaCl. На рис. 45 изображено сечение полной элек-

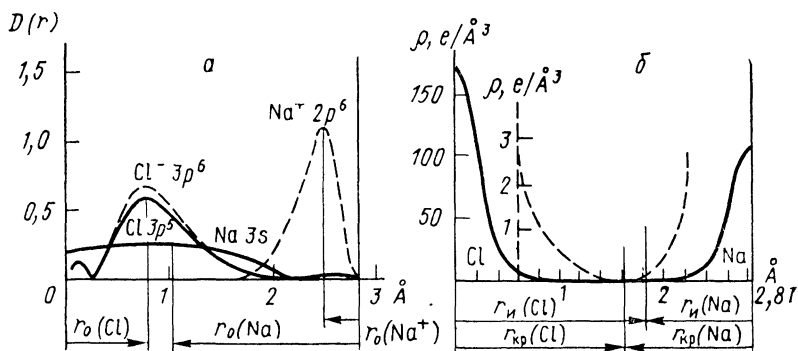


Рис. 45 Сопоставление теоретического распределения радиальной плотности $D(r)$ внешних валентных орбиталей ионов Na^+ и Cl^- (пунктирные линии) и нейтральных атомов Na и Cl (сплошные линии) (а) и полученного экспериментально распределения $\rho(r)$ между этими атомами (б). Средняя область дана пунктиром в увеличенном масштабе. r_0 — орбитальные, $r_{\text{и}}$ — эффективные ионные, $r_{\text{кр}}$ — кристаллические ионные радиусы. Видно, что положения минимума на рисунках а и б близко совпадают

тронной плотности между ионами Na^+ и Cl^- в этом кристалле (для сравнения показано также наложение электронных плотностей свободных ионов, помещенных на расстоянии длины связи $R=2,82 \text{ Å}$). Можно видеть, что между ионами имеется хорошо выраженный минимум электронной плотности, где она падает почти до нуля, точнее, составляет лишь $0,07 \pm 0,02 e \text{ Å}^{-3}$. Расстояние от

ядра атома до минимума электронной плотности часто называют радиусом наилучшего разделения. Мы, однако, предпочитаем более короткий термин «кристаллический радиус» (в «Современной кристаллографии», т. 2 (1979) применяется термин «физический радиус»).

В таблицах 26 и 27 приведены усредненные по наиболее надежным экспериментальным данным кристаллические радиусы $r_{кр}$ ионов в галогенидах и оксидах по сравнению с классическими

Таблица 26

Сравнение кристаллических радиусов ионов $r_{кр}$ в галогенидах

с ионными $r_{и}$ и атомными r_a радиусами (Å)

Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a	Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a
Li ⁺	0,74	0,94	1,45	Ca ²⁺	1,00	1,26	1,80
Na ⁺	1,02	1,17	1,80	F ⁻	1,33	1,16	0,50
K ⁺	1,38	1,49	2,20	Cl ⁻	1,81	1,64	1,00
Rb ⁺	1,49	1,63	2,35	Br ⁻	1,96	1,80	1,15
Cs ⁺		1,86	2,60	I ⁻	2,20	2,05	1,40
Mg ²⁺	0,72	0,90	1,50				

Таблица 27

Сравнение кристаллических радиусов $r_{кр}$ в оксидах и силикатах

с ионными $r_{и}$ и атомными r_a радиусами (Å)

Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a	Ион	$r_{и}^*$	$r_{кр}$	r_a
Li ⁺	0,74	0,83	1,45	Co ²⁺	0,74	1,09	1,35
Mg ²⁺	0,72	0,92	1,50	Ni ²⁺	0,69	1,08	1,35
Ca ²⁺	1,00	1,32	1,80	Al ³⁺	0,53	0,81	1,25
Sr ²⁺	1,18	1,27	2,00	Ti ⁴⁺	0,61	0,94	1,40
Ba ²⁺	1,35	1,49	2,15	Si ⁴⁺	0,40	0,95	1,16
Mn ²⁺	0,83	1,15	1,40	O ²⁻	1,40	1,10--1,30	0,60
Fe ²⁺	0,78	1,12	1,40				

* Для КЧ=6.

ионными радиусами $r_{и}$ (см. табл. 21) и атомными радиусами r_a (см. табл. 20).

Ошибки приведенных в таблицах экспериментальных значений $r_{кр}$ находятся в интервале $\pm 0,05$ — $0,10$ Å. Учитывая это, можно тем не менее сделать определенный вывод, что $r_{кр}$ щелочных и щелочноземельных катионов приблизительно на $0,2$ Å больше, а анионов — на эту же величину меньше, чем классические ионные радиусы $r_{и}$. Это указывает на расширение катионов и сжатие анионов в кристаллическом потенциале, природу которого мы рассмотрели в предыдущем разделе.

Впрочем, можно отметить, что $r_{кр}$ переходных металлов, Al³⁺ и Ti⁴⁺ еще больше (на $0,3$ — $0,4$ Å) отличаются от $r_{и}$. Это, вероят-

но, отражает и влияние ковалентности на радиусы ионов, в результате которого их размеры приближаются к атомным радиусам r_a (см. табл. 20).

Особенно отчетливо проявляется приближение размера многозарядного иона к его атомному радиусу на примере Si^{4+} . Замечая, что ковалентный радиус Si близок к его орбитальному радиусу (1,16 и 1,07 Å), можно построить график зависимости размера атома Si от его заряда, учитывая еще и промежуточные значения орбитальных радиусов Si^+ (1,08) и Si^{2+} (0,90 Å) (рис. 46)¹.

Исследования РЭП обнаружили отклонения от сферичности для ионов в типичных ионных кристаллах (рис. 47). Существуют

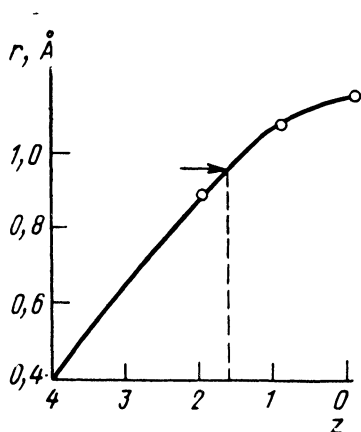


Рис. 46. Зависимость радиуса кремния от его заряда. Стрелкой показано экспериментальное значение, соответствующее эффективному заряду около +1,5

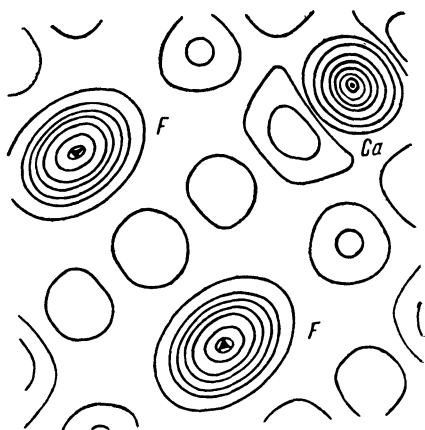


Рис. 47. Электронная плотность флюорита CaF_2

и более простые, но более надежные доказательства такой несферичности. К ним относятся факты неравенства за пределами экспериментальных ошибок интенсивностей рефлексов (600) и (442), измеренных от монокристаллов со структурой типа NaCl : LiF и LiH . Действительно, эти рефлексy с четными индексами соответствуют одному и тому же углу отражения θ и их структурные амплитуды пропорциональны сумме атомных факторов рассеяния $f(\sin \theta/\lambda)$:

$$F_{600} = F_{442}.$$

Экспериментально обнаруженное отсутствие этого равенства свидетельствует об искажениях симметрии ионов, которые не учитываются теоретическими значениями f , рассчитанными для свободных (сферически симметричных) ионов.

¹ К обсуждению этого графика мы еще раз вернемся в следующем разделе.

На рис. 48, б показано сечение (110) ДЭП¹ для кристалла CoO, построенное с интервалом 0,2 Å⁻³ по данным прецизионного рентгеноструктурного эксперимента таким образом, что положение Co соответствует пересечению осей. Картина ДЭП весьма сложна. На ней наблюдаются пики положительной электронной плотности высотой ~0,6 e Å⁻³ на расстоянии 0,5 Å от центра катиона в направлении [111] и пики отрицательной плотности глубиной около -1,2 e Å⁻³ в направлении [100] на расстоянии 0,4 Å от

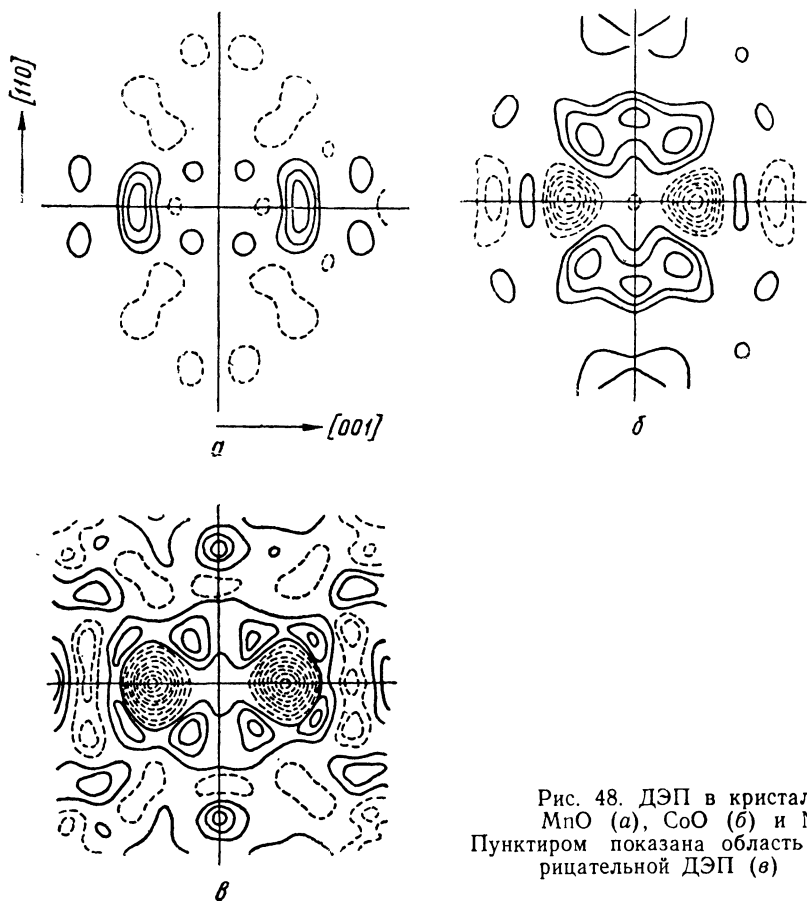


Рис. 48. ДЭП в кристаллах MnO (а), CoO (б) и NiO. Пунктиром показана область отрицательной ДЭП (в)

центра катиона. Положение этих пиков таково, что они целиком располагаются еще в пределах самого катиона ($r_{кр}=1,09$; $r_{и}=-0,74$ для Co^{2+}) и отражают картину распределения электронов в его валентной оболочке, особенно влияние кристаллического поля на симметрию d -орбиталей.

¹ Деформационная электронная плотность (ДЭП) — разность между наблюдаемым распределением и суммарной плотностью сферически симметричных атомов, колеблющихся таким же образом, как и атомы в кристалле.

В отличие от этого сложного распределения ДЭП, установленного и для других оксидов переходных металлов (NiO , MnO — см. рис. 48), подобные сечения для MgO не обнаружили пиков электронной плотности высотой более $0,2 e \text{ \AA}^{-3}$, что указывает на почти полную сферичность иона магния в MgO .

Сечения ДЭП, построенные для кварца $\alpha\text{-SiO}_2$ (рис. 49), отчетливо показывают значительную ковалентность связи Si-O . Деформация электронного облака очень сложна и характеризует-

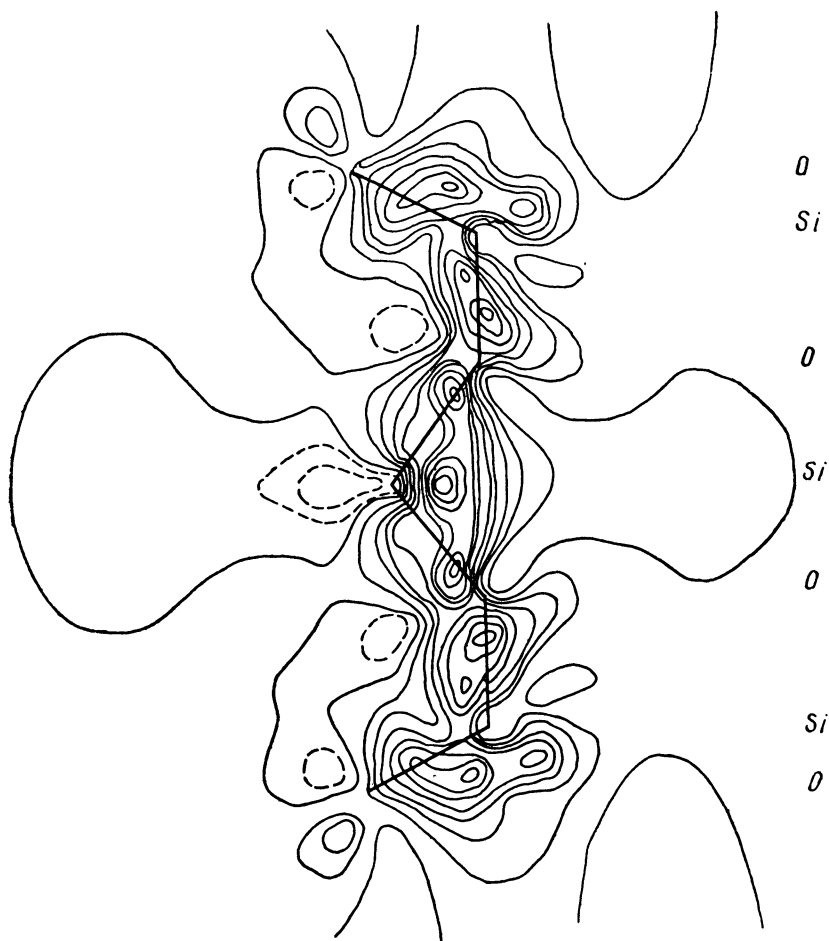
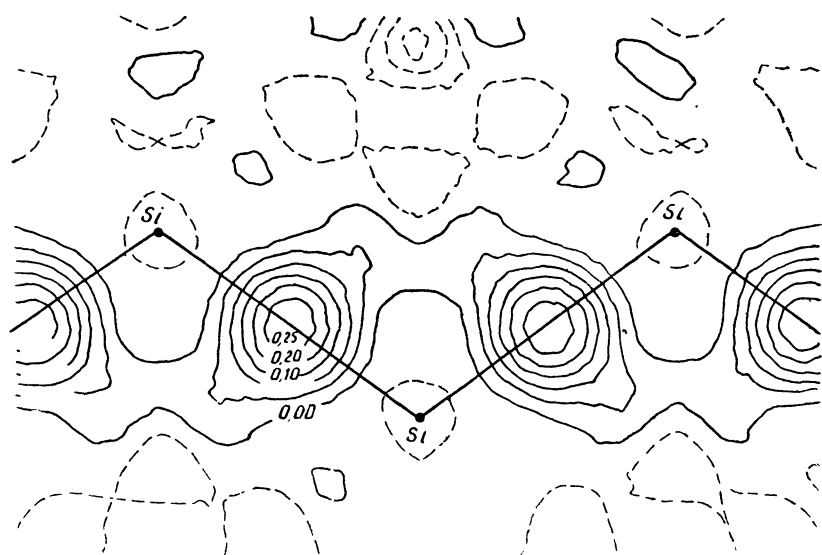


Рис. 49. ДЭП вдоль цепочки связей Si-O-Si кварца

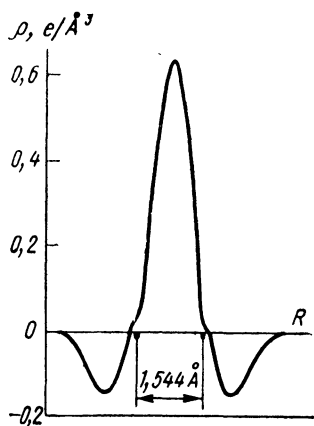
ся делокализацией электронов вдоль цепочек O-Si-O со смещением центра тяжести ковалентного пика в сторону атомов кислорода. Можно заметить также и делокализацию ковалентных электронов атомами кислорода, расположенными по обе стороны от

атома кремния. Такая картина может быть истолкована как свидетельство частично двойного характера связи Si—O.

Распределение валентной электронной плотности в халькоге-
нидах, особенно в полупроводниках со структурой типа сфалерита,



a



б

Рис. 50. Сечение ДЭП в кристалле кремния (а); избыточная плотность валентных электронов вдоль направления связи С—С в кристалле алмаза (б)

а также в пирите FeS_2 и никелине NiAs указывает на сложную поляризацию электронных облаков вокруг атомов, отражающую возрастающую роль направленных ковалентных связей. В тетраэдрических соединениях со структурой алмаза (сфалерита) неод-

нократно устанавливали «мостики» — накопления электронной плотности вдоль линии связи. Особенно отчетливо и достоверно этот факт установлен на примере алмаза и других элементов IV группы. На рис. 50,а изображена деформационная электронная плотность (ДЭП) кристалла кремния в плоскости Si—Si-связей. Хорошо видны островки положительной плотности как раз посередине между соседними атомами. На рис. 50,б видно, что посередине связи С—С в алмазе возникает максимум валентной электронной плотности, достигающей величины $0,64 e \text{ \AA}^{-3}$. Если провести интегрирование внутри объема, ограниченного нулевым контуром на карте ДЭП, то можно найти, что величина электронного заряда ковалентного пика для каждой из четырех тетраэдрических связей равна $0,1 e$. Таким образом, полную деформацию каждого из атомов С можно оценить в $0,2 e$.

Типичной картиной распределения электронной плотности в металлах являются сферически симметричные остовы в равномерно распределенном электронном газе, как видно на примере Al (рис. 51). Вместе с тем карты ДЭП для ряда переходных металлов (Fe, Cu) обнаруживают заметные отклонения от сферичности — избыточную электронную плотность по линиям связи между атомами, достигающую величины $0,2 e \text{ \AA}^{-3}$. Это указывает на определенную долю направленного взаимодействия в таких металлах (ср. с гл. III, разд. 6).

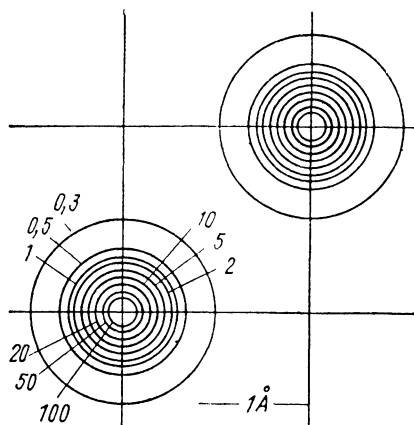


Рис. 51. Электронная плотность ($e/\text{Å}^3$) металлического алюминия в плоскости (110)

4. ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

Если известно распределение валентной электронной плотности в кристалле, то имеет смысл поставить вопрос не только о том, каковы размеры и форма отдельных атомов, но и о том, какое число электронов относится к каждому из них. И такой вопрос впервые был поставлен еще на заре рентгеноструктурного анализа, в 1926 г., В. Л. Брэггом при расшифровке им вместе с Дж. Вестом структуры берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. На построенных ими картах полной электронной плотности можно было выделить области, примыкающие к атомам Al, Si, а затем оценить числа электронов, принадлежащих каждой из этих областей. Так, Брэгг и Вест нашли, что в области Si находится не 10, как для иона Si^{4+} , и не 14, как для нейтрального атома Si^0 , а около 12,5 электронов. Разность между числом электронов, реально принадлежа-

ших окрестности атома, и числом электронов в нейтральном атоме называют *эффективным зарядом атома*. Таким образом, эффективный заряд Si в берилле оказался близким к +1,5, Al — к +1,6, O — к —1,0. В 1929 г. В. Л. Брэгг оценил заряд Si в диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ величиной около +2. Конечно, эти работы имеют сейчас чисто исторический интерес, так как техника и методика рентгеноструктурного анализа в те времена далеко еще не достигла необходимого для таких исследований уровня. Однако интуиция такого крупнейшего ученого, как В. Л. Брэгг, не подвела его и на этот раз, и, как мы увидим позже, он получил весьма реалистичные оценки эффективных зарядов атомов в силикатах.

Через несколько десятилетий вновь, уже на другом методическом уровне, вернулись к этой проблеме. Первыми объектами исследований РЭП с этой целью стали ионные кристаллы. Так, Р. Брилл неоднократно в разное время, в 50-е и 60-е годы, обращался к примеру NaCl. В конечном счете путем интегрирования электронной плотности в области иона Na (при условии проведения границы между ионами по минимуму электронной плотности между ними) он нашел заряд +0,98. Подобным образом он нашел заряд +0,88 на Li в LiF, +1,72 на Mg и —1,80 на O в MgO. В 1966 г. финские исследователи установили для LiF, что эффективный заряд Li $+0,93 \pm 0,02$, а F — $0,52 \pm 0,08$. В последнем примере не выполняется *условие электронейтральности* (равенство зарядов катиона и аниона); он отражает повышенные трудности в оценке заряда аниона из-за его диффузности и деформации (несферичности). По этой причине, например, в селлаите MgF_2 со структурой типа рутила удается оценить только заряд Mg (+1,9), но из-за деформации и диффузности иона F можно указать лишь, что около 0,5e делокализованы по элементарной ячейке.

В 80-е годы особенно интенсивно изучается РЭП в окислах и силикатах. По данным финских ученых, средний эффективный заряд кислорода в оксидах щелочноземельных металлов составляет $-1,0 \pm 0,5$, но заряды катионов заметно растут в ряду от Mg к Ba. Японские исследователи определили следующие значения зарядов катионов для MnO, CaO и NiO: +1,51, +1,40 и 0,91 соответственно.

Вероятно, особенно точными оказались результаты рентгеноструктурного изучения эффективных зарядов атомов в кварце SiO_2 , берлините AlPO_4 и корунде Al_2O_3 , полученные недавно швейцарскими и американскими учеными. Так, из ДЭП кварца для Si и O были определены заряды +1,22 и —0,61 соответственно, для изоструктурного ему берлинита: Al +1,4, P +1,0, O —0,6. В корунде атомы Al и O характеризуются соответственно следующими значениями зарядов: +1,32 и —0,88. Интересно сопоставить их с определением зарядов атомов в диаспоре $\text{AlO}(\text{OH})$, сделанным в другой работе: Al +1,47(26), O(1) —1,08(16), O(2) —0,59(13) (в скобках указаны ошибки). Если средние заряды Al и O для корунда и диаспора близки, то заряды O(1) и O(2) в

последнем весьма различны из-за того, что атом O(2) участвует в образовании более ковалентной связи O—H: эффективный заряд H составляет лишь +0,20(5).

Используя данные прецизионных рентгеноструктурных экспериментов, проведенных в начале 80-х годов, группа исследователей из Минералогического института Токийского университета изучила РЭП в некоторых природных и синтетических силикатах: сподумене $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ортопироксенах $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, фаялите Fe_2SiO_4 , а также модификациях высокого давления со структурой шпинели: $\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$. Они нашли, что эффективные заряды двухвалентных металлов в этих силикатах находятся между +1 и +2, Li +0,7, Al +3,4, Si +2,2—2,6, средний эффективный заряд атомов кислорода составляет $-1,3 \pm 0,1$. Сопоставляя эти оценки с теми, которые были намечены В. Л. Брэггом почти на 60 лет раньше, можно еще раз поразиться верности его предвидения.

Хотя рентгеноструктурные данные и являются единственным прямым экспериментальным способом, которым можно определить такие характеристики атома в кристалле, как его заряд и размер, они все еще остаются очень трудоемкими, дорогостоящими и сложными для интерпретации. Поэтому часто прибегают к другим, косвенным, методам определения эффективных зарядов атомов.

Характерные особенности РЭП в молекуле или кристалле (характер химической связи) влияют на самые различные физические и химические свойства соединения. Важно подчеркнуть, что с этим обстоятельством связана принципиальная возможность использовать очень большое число методов для определения эффективных зарядов атомов. Для полуэмпирической оценки эффективных зарядов привлекаются термохимические свойства (теплоты образования, сублимации и т. п.), дипольные моменты молекул, диамагнитная восприимчивость, диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие константы, рефракция, термическое расширение, ИК-спектры поглощения и отражения, химические сдвиги в рентгеновских спектрах поглощения и испускания и спектрах рентгеновских фотоэлектронов, константы сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, химические сдвиги в мессбауэровских спектрах, время аннигиляции позитронов. Для полупроводниковых соединений к этому набору добавляется изучение характера микрокливажа, ширины запрещенной зоны, эффекта Холла.

Этот неполный перечень демонстрирует огромное разнообразие подходов к обсуждаемой проблеме. Изложить их сколько-нибудь полно и вместе с тем сжато не представляется возможным. Поэтому ограничимся в дальнейшем анализом только двух наиболее развитых и распространенных методов: термохимического и рентгеноспектрального (рентгеноэлектронного).

Но вначале следует поставить вопрос о точности методов определения эффективных зарядов и возможности сопоставления меж-

ду собой результатов различных методов. Недостаточная строгость самого понятия «эффективный заряд» следует из определения, которое было дано выше. Она связана с присутствием в таком определении слов «окрестность», «область» атома. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи на атомные вклады довольно условно. Дополнительную трудность для рентгенографического метода вносят отклонения от сферичности атомных и ионных электронных плотностей.

Следствием недостаточной корректности понятия эффективного заряда является то, что каждый из методов в принципе должен приводить к своим значениям зарядов. Для иллюстрации этого утверждения приведем сводку зарядов Zn и S в сфалерите ZnS, полученных разными методами (табл. 28). Эти данные указывают на согласие различных методов определения зарядов в пределах обычной погрешности 0,1—0,2 e , которая свойственна большинству методов, хотя в табл. 28 собраны заряды по крайней ме-

Таблица 28

Сравнение эффективных зарядов Zn и S в ZnS, полученных различными методами

Атом	Эффективный заряд, e	Метод
Zn	0,52	метод Сцигетти (диэлектрические свойства)
»	0,85	ИК-спектры поглощения
»	0,68	пьезоэлектрические константы
»	0,51	тепловая ионизация примесей
»	0,8	спектры ЭПР примесных ионов
S	—0,85, —0,66, —0,55	различные способы анализа рентгеновских эмиссионных спектров
	Ср.: 0,67 (Zn), —0,67 (S)	

ре двух основных типов, различных по физическому смыслу. Один из них может быть назван статическим (или химическим), второй — динамическим (или физическим). Способы определения зарядов второго типа основаны на динамике кристаллической решетки (диэлектрические, упругие свойства, ИК-спектры и т. п.). В этой связи ниже мы акцентируем внимание на первом (химическом) типе зарядов, непосредственно связанных с распределением электронной плотности и энергией взаимодействия атомов в кристалле.

Термохимические данные (энергии диссоциации молекул) лежат в основе первоначального способа определения шкалы ЭО Л. Полинга (см. гл. III, разд. 4). Ясно поэтому, что термохимические свойства самым непосредственным образом отражают основные черты химической связи и в первую очередь — степень ионности связи и эффективные заряды атомов.

Рассмотрим, например, трактовку теплоты сублимации кри-

сталла с этих позиций (Урусов, 1966). Как было показано в гл. III (21), энергия атомизации молекулы E' и кристалла E могут быть представлены в виде следующих алгебраических сумм:

$$E' = E_{и'} + E_{к'} + \Delta E' + E_{в'},$$

$$E = E_{и} + E_{к} + \Delta E + E_{в}.$$

Тогда для теплоты сублимации L получаем

$$L = E' - E = (E_{и'} - E_{и}) + (E_{к'} - E_{к}) + (\Delta E' - \Delta E) + (E_{в'} - E_{в}). \quad (38)$$

Если допустить, что в молекуле и кристалле межатомные расстояния и эффективные заряды атомов достаточно близки друг другу (хотя известно, что и те и другие несколько больше в кристаллах, чем в молекулах), то можно пренебречь небольшим вторым и третьим членами уравнения (38) и записать приближенно:

$$L \simeq (E_{и'} - E_{и}) + (E_{в'} - E_{в}) = \Delta E_{и} - \Delta E_{в}. \quad (39)$$

Подставляя вместо $E_{и}$ и $E_{и'}$ выражения вида (21), после несложных преобразований и некоторых упрощений, получим

$$\varepsilon \simeq 0,055 \sqrt{(L - \Delta E_{в}) R / (A - A')}. \quad (40)$$

Здесь ε — степень ионности ($z\varepsilon$ — эффективный заряд атома), L и $\Delta E_{в}$ выражены в ккал/моль, R — кратчайшее межатомное расстояние в кристалле, A — константа Маделунга кристалла, A' — константа Маделунга молекулы. Последние легко рассчитываются, если известна геометрия молекулы. Например, для линейной молекулы M^+X^- $A' = 1$ и для $M^{2+}X^{2-}$ $A' = 4$. Для линейной конфигурации $M_2^{2+}X_2^-$ $A' = 3,5$, но с уменьшением угла $ХМХ$ до прямого A' уменьшается до 3,3. Для плоского правильного треугольника $M^{3+}X_3^-$ $A' = 7,27$, для плоского квадрата $M^{4+}X_4^-$ $A' = 12,17$, а для тетраэдра $A' = 12,33$. Геометрический смысл константы Маделунга кристалла был рассмотрен ранее (см. гл. III, разд. 1).

Для существенно ионных кристаллов с координационными структурами выражение (39) можно еще более упростить, пренебрегая сравнительно малой величиной ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Например, для LiF $L = 65$ ккал, тогда как $E_{в}$ не более 4 ккал, для $SrBr_2$ $L = 73$ ккал, а $E_{в}$ порядка 20 ккал и т. д. Таким образом, это дополнительное условие вносит ошибку менее 10% (в значения ε менее 5%).

Рассчитанные в таком приближении эффективные заряды атомов в некоторых кристаллах приведены в табл. 29.

Учитывая все сделанные выше допущения, нельзя ожидать, чтобы ошибки значений $z\varepsilon$ в табл. 29 были меньше 10%. Тем не менее эти значения весьма разумны, что доказывается сравнением с другими данными. Так, в табл. 29 для ZnS заряды +0,72 на Zn и -0,72 на S , что хорошо согласуется со средними значениями из табл. 28 (+0,67 и -0,67 соответственно). Из данных табл. 28 можно заключить также о высокой степени ионности щелочных

галогенидов, два представителя которых приведены для примера в таблице, а также близости заряда кислорода к -1 в оксидах двухвалентных металлов, что отвечает рентгенографическим данным. В пределах ожидаемых ошибок ($\pm 10\%$) находится и согласие эффективных зарядов атомов в SiO_2 и Al_2O_3 с данными анализа РЭП, которые были рассмотрены выше. Это позволяет сделать вывод, что теплоты сублимации существенно ионных кристаллов ($\epsilon > 0,5$) действительно определяются в основном дальнедействующими кулоновскими силами.

Особый случай, для которого достижима в принципе высокая точность оценки «термохимических» эффективных зарядов атомов,

Таблица 29

Эффективные заряды атомов в кристаллах, рассчитанные по теплотам сублимаций

Кристалл	Структурный тип	L , ккал/моль	Эффективные заряды
NaCl	NaCl	54,5	$\pm 0,79$
RbCl	NaCl	49,4	$\pm 0,84$
TlI	CsCl	32,4	$\pm 0,68$
LiH	NaCl	55,1	$\pm 0,59$
AgBr	NaCl	49,0	$\pm 0,75$
MgO	NaCl	136,8	$\pm 1,08$
CaO	NaCl	137,1	$\pm 1,25$
CdO	NaCl	60,5	$\pm 0,75$
MnO	NaCl	120,1	$\pm 1,03$
PbS	NaCl	60,2	$\pm 0,84$
TiO ₂	TiO ₂	146,2	1,60; $-0,80$
MgF ₂	TiO ₂	80,0	1,24; $-0,62$
Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	201,4	1,23; $-0,82$
CaF ₂	CaF ₂	106,0	1,38; $-0,69$
SrCl ₂	CaF ₂	78,9	1,36; $-0,68$
CdF ₂	CaF ₂	74,4	1,16; $-0,58$
ZrO ₂	CaF ₂	177,0	1,68; $-0,84$
MoO ₃	ReO ₃	97,0	1,50; $-0,50$
AgI	ZnS	47,0	$\pm 0,79$
ZnO	ZnO	83,0	$\pm 0,88$
ZnS	ZnS, куб.	47,0	$\pm 0,72$
CdS	ZnS, гекс.	34,8	$\pm 0,64$
HgS	ZnS, куб.	25,8	$\pm 0,56$
SiO ₂	β -SiO ₂	135,0	1,68; $-0,84$
BeF ₂	β -SiO ₂	55,0	1,08; $-0,54$
PbCl ₂	PbCl ₂	44,0	1,06; $-0,54$
CdI ₂	CdI ₂	32,9	1,14; $-0,57$
AlCl ₃	AlCl ₃	26,0	1,20; $-0,40$

относится к интерпретации по формуле (40) теплот сублимаций молекулярных кристаллов. Отдельные молекулы в этих кристаллах обычно слабо связаны друг с другом, на что указывают небольшие теплоты сублимации и низкие температуры плавления и испарения. По этой же причине молекулы в кристалле практически не изменяют ни конфигурации, ни длин связей по сравнению с молекулами пара, т. е. предположение о неизменности характе-

ра связей внутри молекулы в процессе возгонки справедливо, а значит, уравнение (39) становится в этом случае точным. Однако пренебречь ван-дер-ваальсовыми силами связи теперь уже нельзя, ибо их вклад сравним по величине, а иногда и больше, чем кулоновский. Например, связь между молекулами SnI_4 в кристалле, вероятно, на 90% осуществляется силами Ван-дер-Ваальса и только на 10% — дальнедействующими взаимодействиями между эффективными зарядами на атомах. Если оценить межмолекулярную ван-дер-ваальсову энергию ΔE_v либо с помощью вычислений по формулам (25—29), приведенным в гл. III, либо полуэмпирическим путем, то можно определить параметр ионности ϵ и эффективные заряды атомов ze . В табл. 30 приводятся результаты

Таблица 30

Эффективные заряды атомов в молекулярных кристаллах

Кристалл	Структурный тип	L , ккал/моль	$L - \Delta E_v$, ккал/моль	$A - A'$	R , Å	ze
SiF_4	SiF_4	7,8	5,8	0,163	1,56	1,64; —0,41
XeF_2	XeF_2	12,3	11,3	0,299	1,98	0,94; —0,47
XeF_4	XeF_4	15,3	13,3	0,526	1,93	1,54; —0,38
$\beta - \text{CBr}_4$	SnI_4	11,4	1,0	0,113	2,26	1,00; —0,25
TiCl_4	то же	10,6	3,4	0,113	2,18	1,78; —0,44
TiI_4	»	(18)	9,0	0,113	2,58	1,49; —0,37
SnCl_4	»	10,5	3,3	0,113	2,30	1,80; —0,45
SnBr_4	»	13,0	2,6	0,113	2,44	1,65; —0,41
SnI_4	»	18,1	2,1	0,113	2,64	1,54; —0,38
ZrCl_4	»	23,7	16,5	1,428	2,53	1,20; —0,30
ZrBr_4	»	25,7	15,4	1,428	2,66	1,18; —0,29
ZrI_4	»	29,0	13,0	1,428	2,85	1,12; —0,28

таких вычислений для некоторых тетраэдрических молекулярных кристаллов, а также XeF_2 . Из таблицы видно, что в отличие от координационных (и слоистых) кристаллов, приведенных в табл. 29, для которых обычно $\epsilon > 0,5$, для всех молекулярных кристаллов $\epsilon < 0,5$, т. е. степень ковалентности их выше. Как и следовало ожидать, эффективные заряды атомов уменьшаются в рядах $\text{SnCl}_4 - \text{SnBr}_4 - \text{SnI}_4$ и $\text{ZrCl}_4 - \text{ZrBr}_4 - \text{ZrI}_4$.

Обращают на себя внимание относительно высокие значения зарядов атомов во фторидах ксенона. Можно отметить, что и квантово-химические расчеты допускают заряд F в XeF_2 порядка —0,5. Дополнительное подтверждение существенной доли ионности в этих кристаллах будет дано ниже на основе рентгеноэлектронного метода (ЭСХА).

Этот метод, разработанный в 60-х годах группой шведских ученых под руководством К. Зигбана, позволяет измерять непосредственно энергии связи внутренних электронов атома в кристалле. Монохроматическое рентгеновское (обычно $\text{MgK}\alpha$ или $\text{AlK}\alpha$) или ультрафиолетовое излучение выбивает из образца фотоэлектроны. Их кинетическая энергия измеряется в электронном спектрометре.

Затем определяется энергия связи E_{nl} -электрона на уровне nl (n — главное, l — орбитальное квантовое число)-атома в исследуемом веществе в соответствии с очевидным соотношением

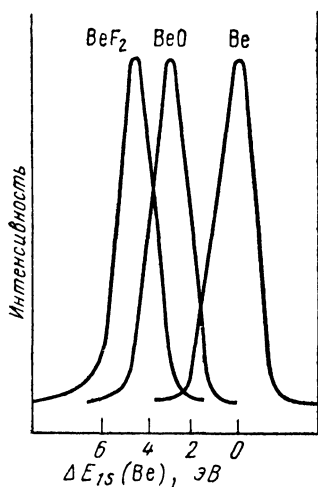
$$E_{nl} = E_x - E_{\text{кин}},$$

где E_x — энергия падающего излучения.

Хотя определение собственно энергетического положения электронных уровней является главной задачей метода, наибольший интерес химиков и кристаллохимиков привлекает измерение химических сдвигов ΔE_{nl} :

$$\Delta E_{nl} = E_{nl} - E'_{nl},$$

где E'_{nl} — энергетическое положение nl -уровня в кристалле сравнения (обычно в кристалле простого вещества). Еще в первых работах было установлено, что химические сдвиги ΔE_{nl} достаточно велики, чтобы их можно было



измерить для самых глубоких внутренних уровней. На рис. 52 показаны относительные смещения $1s$ -уровня Be (Bels), которые достигают 2,8 эВ (64 ккал) в BeO и 4,9 эВ (113 ккал) в BeF₂ относительно металлического бериллия.

Методами квантовой механики можно рассчитать, каковы будут смещения внутренних уровней при удалении внешних электронов — ионизации атома. Так, для Be^+ , в котором удален $2s$ -электрон, расчеты показывают, что $1s$ -уровень понижает свою энергию на 11 эВ, а для Be^{2+} , в котором удалены оба $2s$ -электрона, на 25,5 эВ. Эти смещения гораздо больше измеренных на опыте, что могло бы свидетельствовать о слабой ионизации Be в BeO и BeF₂ — положительный заряд на этом атоме должен быть меньше $+0,5 e$ даже в BeF₂. Однако это рассуждение не учитывает, что катион находится в кристалле в поле отрицательного маделунговского потенциала, который «выталкивает» электроны, т. е. увеличивает их энергию (эффект расширения катиона). Тогда общее смещение ΔE_{nl} следует представить в виде

$$\Delta E_{nl} = \left(C - \frac{\alpha}{R} \right) z e, \quad (41)$$

где C — сдвиг nl -уровня, рассчитанный для свободного иона, α/R — маделунговский потенциал в позиции данного иона (см. следующий раздел). С использованием (41) получим для BeO ($\alpha=1,64$) заряд атома Be $+0,6 e$, а для BeF₂ ($\alpha=1,48$) — $+0,9 e$.

По данным разных авторов, сдвиг $2p$ -уровня Si в кварце составляет 4,0—4,8 эВ относительно элементарного кремния. Расче-

ты эффективных зарядов по уравнению (41) со значениями $C = 9,9$ эВ и $\alpha = 1,35$ дают $z_e(\text{Si}) = 1,2-1,4e$. Отметим хорошее согласие этих оценок с полученными более объективным методом — из распределения электронной плотности в кристалле кварца. Наиболее высокие заряды Si отмечены во фторсилкатах, например в Na_2SiF_6 $z_e(\text{Si}) = 2,7-2,9$. В силикатах заряд Si меньше, чем в кварце, как следует из химических сдвигов $\Delta E_{2p}(\text{Si})$, которые всегда меньше 4 эВ. Здесь действует взаимное влияние связей, которое подчиняется следующему правилу: *чем более ионной является связь A—X в A—X—B, тем более ковалентна связь X—B и наоборот*. Отсюда становится понятным, почему наименьшими химическими сдвигами (и наименьшими зарядами) Si характеризуются силикаты щелочных металлов (например, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ или эвкрипит $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$): высокая степень ионности связи Na—O (Li—O) повышает ковалентность связей Si—O.

Метод ЭСХА позволил определить большое число эффективных зарядов атомов в различных соединениях — молекулах и кристаллах с относительно легкими элементами: углеродом, кремнием, серой, хлором и др. Более широко может быть использовано для тех же целей измерение химических сдвигов в рентгеновских эмиссионных спектрах (РЭС). Например, энергия $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублета, возникающего в результате внутриатомного электронного перехода $2p \rightarrow 1s$, равна разности энергий соответствующих уровней

$$E_{K\alpha} = E_{1s} - E_{2p},$$

и, следовательно, сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации атома будет равен разности соответствующих сдвигов $1s$ - и $2p$ -уровней:

$$\Delta E_{K\alpha} = (E_{1s} - E_{2p})_{\text{ион}} - (E_{1s} - E_{2p})_{\text{ат}} = \Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}.$$

Поскольку ΔE_{1s} и ΔE_{2p} — величины одного порядка, то их разность $\Delta E_{K\alpha}$ мала, обычно на порядок меньше смещений материнских уровней. Тем не менее химические сдвиги в рентгеновских спектрах испускания были обнаружены даже раньше, чем в рентгеноэлектронных спектрах. Современная аппаратура позволяет измерять очень незначительные сдвиги, порядка тысячных долей эВ. Количественная теоретическая интерпретация этих сдвигов была дана в начале 60-х годов (В. И. Нефедов, Ч. Коулсон). Существенно, что в сдвиг ΔE рентгеновской линии не дает вклад маделунговский потенциал, поскольку он действует почти одинаково на оба внутренних уровня, между которыми совершается переход. Поэтому химический сдвиг РЭС целиком обязан только внутриатомным перестройкам под действием ионизации. Для состояния сравнения, которым считают свободный атом, $\Delta E_{K\alpha}$ рассчитываются методами квантовой механики. Таким путем найдены зависимости ΔE от z для многих элементов (В. И. Нефедов, О. И. Сумбаев, А. Т. Шуваев, В. С. Урусов). На рис. 53 показан сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации элементов III периода. Подобные зависимости установлены и для элементов IV и V периодов (Урусов, 1975). Сравнение измеренных $\Delta E_{K\alpha}$ с теоретическими поз-

воляет определить эффективный заряд атома. Например, из графика (рис. 53) при $\Delta E_{K\alpha} = 0,60$ эВ для Si в SiO_2 получается заряд около +1,4, что соответствует наблюдаемому размеру Si (рис. 46). Для силикатов в согласии с предыдущими наблюдениями методом ЭСХА и правилом взаимного влияния связей заряды Si меньше +1,4 и для островных силикатов падают до +1,2.

Многочисленные факты указывают на то, что заряд кислорода в большом количестве оксидов и кислородных соединений близок

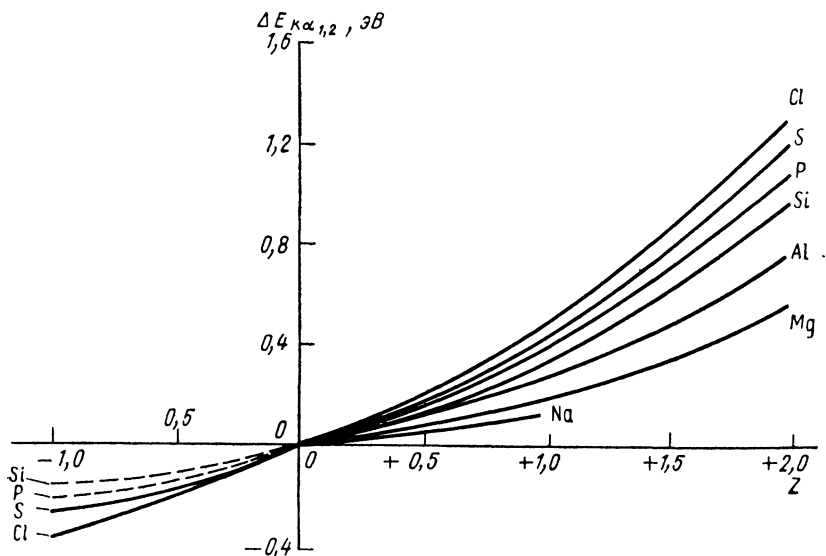


Рис 53 Сдвиг $K\alpha$ -дублета при ионизации элементов III периода

к -1 и изменяется в пределах от $-0,7$ (SiO_2) до $-1,1$ (Na_3PO_4). Таким образом, можно думать, что кислород (и другие анионы) играет как бы «буферную» роль в кристаллах с катионами разного сорта.

Химические сдвиги РЭС очень чувствительны к изменениям координационного числа атома. Это особенно хорошо изучено на примере кислородных соединений Al. Среднее значение $\Delta E_{K\alpha}$ (Al) при КЧ=4 равно 0,24 эВ, при КЧ=6 — 0,38 эВ, что по соответствующей кривой рис. 53 отвечает зарядам +0,9 и +1,2 и ожидаемому увеличению степени ионности связи при увеличении КЧ.

5. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ АТОМА В КРИСТАЛЛЕ

Как было отмечено в разд. 1 гл. III, первым шагом в расчетах константы Маделунга кристалла является вычисление электростатического потенциала ϕ в позиции данного иона. Следовательно, нетрудно определить парциальную константу Маделунга A_i

для i -позиции таким образом, что полная константа Маделунга кристалла A будет складываться из парциальных констант A_i согласно равенству

$$A = \frac{1}{2} \sum_i^m A_i. \quad (42)$$

Так, для кристалла типа NaCl $A_{\text{Na}^+} = A_{\text{Cl}^-} = 1,748$, для кристалла типа сфалерита ZnS $A_{\text{Zn}^{2+}} = A_{\text{S}^{2-}} = 6,552$. Если заряды и координационные числа ионов различны, то различны и парциальные константы Маделунга. Например, для флюорита CaF_2 $A_{\text{Ca}^{2+}} = 6,537$, $A_{\text{F}^-} = 1,758$, для бадделиита ZrO_2 $A_{\text{Zr}^{4+}} = 23,974$, $A_{\text{O}_1^{2-}} = 6,471$, $A_{\text{O}_2^{2-}} = 6,928$ (в бадделиите два сорта ионов кислорода, один из которых имеет КЧ=3, а другой 4).

Можно ввести и приведенную парциальную константу Маделунга α_i , разделив A_i на квадрат заряда иона z_i^2 . Тогда все значения α оказываются обычно в интервале 1,3–1,8. Так, для бадделиита: $\alpha_{\text{Zr}^{4+}} = 1,498$, $\alpha_{\text{O}_1^{2-}} = 1,618$, $\alpha_{\text{O}_2^{2-}} = 1,732$.

Теперь запишем очевидное выражение для электростатического потенциала i -иона

$$\varphi_i = -\frac{A_i}{R} = -\frac{\alpha_i z_i^2}{R}. \quad (43)$$

Для бинарного соединения $M_K X_l$ верно соотношение

$$(k+l) z_M z_X = k z_M^2 + l z_X^2 = \sum_i^{k+l} z_i^2. \quad (44)$$

Следовательно, имеем

$$U = -\frac{1}{2} \sum_i \varphi_i = -\frac{1}{2} \sum \frac{\alpha_i z_i^2}{R} = -\frac{(k+l) z_M z_X \alpha}{2R}, \quad (45)$$

где $\alpha = \frac{2A}{m z_M z_X}$, $m = k+l$ — число ионов в формульной единице.

Вспомним также, что константа Маделунга уменьшается с уменьшением КЧ (см. табл. 7, гл. III), как и межатомное расстояние (разд. 1 этой главы). Поэтому отношение α/R есть величина почти постоянная в широком ряду кристаллов.

В 1933 г. А. Ф. Капустинский заметил, что если во всех случаях использовать вместо R сумму «стандартных» ионных радиусов для КЧ=6, то α будет сохранять среднее значение, близкое к 1,75, т. е. к константе Маделунга для структуры типа NaCl, в которой оба иона имеют КЧ=6. Так было введено приближенное уравнение энергии решетки Капустинского

$$U = -\frac{\alpha m z_M z_X}{2(r_M + r_X)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = -256 \frac{m z_M z_X}{r_M + r_X} \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right), \quad (46)$$

где $\alpha=1,75$, r_M и r_X — радиусы ионов для КЧ=6. Этим уравнением в 1935 г. воспользовался А. Е. Ферсман, чтобы обосновать возможность разделения полной энергии решетки на аддитивные ионные вклады — энергетические коэффициенты ионов EK :

$$-U \text{ (ккал)} = 256 (kEK_M + lEK_X).$$

При допущении $k=l=1$, $z_M=z_X=z$, $r_M=r_X=r$ из последних двух выражений А. Е. Ферсман получил следующее простое определение EK отдельного иона:

$$EK = z^2/2r. \quad (47)$$

Кристаллы, для которых приближенно выполняются указанные выше весьма жесткие условия¹, довольно редки: А. Е. Ферсман указывал только на KF, CsCl, SrO и PbO. Для этих соединений можно более или менее строго рассчитывать EK отдельных ионов. Таким путем были получены опорные величины EK для F^- и O^{2-} (соответственно 0,37 и 1,55). Далее А. Е. Ферсман определил EK остальных ионов из экспериментальных или теоретических значений U и создал периодическую систему EK .

Как видим, способ получения системы EK напоминает тот, который незадолго до этого использовали В. М. Гольдшмидт и Л. Полинг для создания известных уже нам (см. разд. 2) систем ионных радиусов. Действительно, В. М. Гольдшмидту были нужны рефрактометрические оценки радиусов F^- и O^{2-} для получения эмпирической системы ионных радиусов из экспериментально измеренных межатомных расстояний, а Л. Полинг в качестве начального шага разделил межатомные расстояния в кристалле NaF в обратной пропорции к силам, действующим на внешние электроны в изоэлектронных (неоноподобных) оболочках Na^+ и F^- .

Таким образом, EK А. Е. Ферсмана, подобно ионным радиусам и поляризуемостям, можно с полным правом рассматривать в ряду тех эффективных величин, с помощью которых некоторое свойство кристалла (в данном случае его энергия) представляется в виде простой суммы отдельных ионных вкладов.

Однако А. Е. Ферсман понимал, что EK не точно соответствуют условию аддитивности. С одной стороны, как он писал в третьем томе «Геохимии», «аддитивность энергии отдельных элементов при выводе энергии решетки в целом представляет исключительное явление по своей простоте и по методологическому удобству». С другой стороны, «подсчеты показывают, что аддитивность соблюдается не очень точно, а результаты сложения отклоняются в иных случаях на 10—20% (очень редко больше) в разные стороны. Эти отклонения могут быть объяснены лишь взаимным влиянием ионных полей...»

¹ В 1937 г. ученик Ферсмана А. А. Сауков показал, опираясь на равенство (44), что первые два условия необязательны.

Оказывается, что сохранить основу идеи А. Е. Ферсмана можно и при отказе от условия равенства радиусов катиона и аниона (Урусов, 1983). Представим кратчайшее межатомное расстояние в кристалле в виде

$$R = r_M + r_X = 2r_M \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_M}\right) = 2r_X \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_X}\right),$$

где $\Delta r = r_X - r_M$ (разность радиусов аниона и катиона). Учтывая, что $\Delta r/r < 1$ почти во всех случаях, уравнение Капустинского (46) может быть преобразовано следующим образом:

$$\begin{aligned} -U &= 256 \frac{mz_M z_X}{r_M + r_X} = 256 \left[\frac{kz_M^2}{2r_M \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_M}\right)} + \frac{lz_X^2}{2r_X \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_X}\right)} \right] = \\ &= 256 \left[\frac{kz_M^2 (1 - \Delta r/2r_M + \dots)}{2r_M} + \frac{lz_X^2 (1 + \Delta r/2r_X + \dots)}{2r_X} \right]. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что с точностью до малых членов разложения в степенные ряды можно определить энергетические коэффициенты ионов в форме

$$EK'_M \simeq \frac{z_M^2}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right); \quad EK'_X \simeq \frac{z_X^2}{2r_X} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_X}\right). \quad (48)$$

Первые члены в этих выражениях совпадают с определением А. Е. Ферсмана (47), вторые являются новыми и представляют собой поправку на различие размеров ионов в кристалле. Если радиус аниона X больше радиуса катиона M, $r_X > r_M$, $\Delta r = r_X - r_M > 0$, то $EK'_M < EK_M$, $EK'_X > EK_X$, т. е. исправленные значения для катионов обычно меньше ферсмановских, а для анионов — больше. Так, например, для NaCl ($r_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}$, $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$, $\Delta r = 0,83 \text{ \AA}$) получаем, что EK'_{Na^+} (0,30) на 40% меньше, чем EK_{Na^+} (0,51), а EK'_{Cl^-} (0,34) на 20% больше, чем EK_{Cl^-} (0,28). Однако $\sum EK' \simeq \sum EK$.

Заметим, что EK' катиона и аниона в этом кристалле почти равны друг другу, в отличие от EK . Это кажется более разумным из общих соображений, если учесть одинаковые заряды и окружение обоих ионов.

Важно отметить, что не обязательно обращаться к упрощенному уравнению Капустинского, чтобы обосновать возможность разделить энергию решетки на ионные доли. Можно начать анализ с более точного уравнения Борна — Майера (10). Как было показано ранее, электростатическую (маделунговскую) часть энергии решетки можно представить в виде

$$-U = \frac{kA_M + lA_X}{2(r_M + r_X)}.$$

Здесь r_M и r_X — эффективные радиусы ионов для данной структуры. Отсюда электростатические энергии катиона и аниона трудно выразить следующим образом:

$$-U_M = \frac{A_M}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right) = \frac{\alpha_M z_M^2}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right),$$

$$-U_X = \frac{A_X}{2r_X} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_X}\right) = \frac{\alpha_X z_X^2}{2r_X} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_X}\right).$$

Если связь в кристалле не чисто ионная, надо вместо зарядов ионов использовать эффективные заряды атомов $q = ze$

$$-U_M = \frac{\alpha_M q_M^2}{2r_M} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_M}\right), \quad (49)$$

$$-U_X = \frac{\alpha_X q_X^2}{2r_X} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_X}\right).$$

Сумма отдельных ионных вкладов дает эффективную ионную энергию $E_{\text{и}}$ в энергии атомизации кристалла E (21).

В последнее десятилетие работами различных групп исследователей доказано, что энергия отталкивания может быть достаточно строго разделена на составляющие отдельных ионов в так называемой модели «сжимаемого иона». В ней энергия сжатия иона выглядит следующим образом:

$$W_i = B_i \exp(-r_i/\rho_i), \quad (50)$$

где ρ_i — параметр «мягкости» i -иона. Энергия отталкивания в U представляется как сумма отдельных энергий сжатия: $W = \sum_i W_i$.

Существенно также, что параметры мягкости ρ_i оказались переносимыми из одного кристалла в другой с тем же ионом. На этом основании можно предсказать, например, многие свойства кристаллов со структурой перовскита, используя характеристики ионов (B_i , r_i , ρ_i), полученные для кристаллов с более простыми структурами типа NaCl, CsCl, ZnS и CaF₂. Параметры мягкости ρ_i в общем пропорциональны поляризуемости α_i и обнаруживают систематические тенденции в зависимости от положения иона в Периодической системе.

Энергия переноса заряда ΔE по определению состоит из отдельных атомных вкладов. Значит, остается разделить только ковалентную энергию $E_{\text{к}}$. Нет точного критерия, как это сделать. Однако предположение о делении ее поровну между связанными атомами кажется разумным.

Таким образом, догадка А. Е. Ферсмана о возможности приписать иону (атому) в кристалле некоторый определенный энергетический пай в целом выдержала проверку временем. Однако перенос этого пая от одного кристалла к другому требует введения существенных поправок на влияние кристаллического окружения.

6. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ИОНА (АТОМА) В КРИСТАЛЛЕ

Известной формулой Лоренц — Лорентца поляризуемость (рефракция R) некоторого вещества связана с показателем преломления n :

$$R = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (4/3) \pi N \alpha. \quad (51)$$

Рефракция R выражается в единицах объема V (см³/моль). Поляризуемость связана с экспериментально измеренной рефракцией соотношением

$$\alpha = \frac{3R}{4\pi N} = 3,9630 \cdot 10^{-25} R.$$

Ее удобно выражать в Å^3 на атом или молекулу. Путем измерения показателя преломления и находят обычно поляризуемость кристалла. Затем можно определить поляризуемость отдельных атомов (ионов) соотношением аддитивности

$$\alpha = \sum_i \alpha_i.$$

Для ковалентного кристалла или металла отыскание экспериментальных значений α_i не представляет трудностей, как и установление их радиуса. Еще в 50-х годах было обнаружено, что существует прямая пропорциональность между поляризуемостями атомов в ковалентных и металлических кристаллах и кубом ковалентного радиуса: $\alpha_k = d r_k^3$. Среднее значение постоянной d для наиболее надежных измерений α_k и r_k составляет 5,8 (Бацанов, 1976). Вспомним, что существует приблизительное равенство между поляризуемостями свободных атомов и их объемами (см. гл. II разд. 7): $\alpha \simeq v_{\text{ат}} = 4,3 r_0^3$. Поскольку обычно $\alpha > v_{\text{ат}}$, то можно заключить, что $\alpha_k \simeq \alpha \simeq v_{\text{ат}}$. На близость поляризуемости и объема молекулы (атома) было впервые указано еще Г. Лорентцем в 1879 г.

Совершенно иное положение с ионными кристаллами. Их поляризуемость обычно гораздо меньше суммы поляризуемостей свободных ионов. Так, экспериментальная поляризуемость (в расчете на ионную пару) кристалла LiF составляет 0,915 Å^3 , тогда как поляризуемость свободного иона F⁻ равна 2,24 Å^3 , (см. табл. 6), т. е. аддитивная оценка более чем вдвое преувеличила бы истинное значение поляризуемости. «Экспериментальное» значение поляризуемости иона F⁻ в ионных кристаллах, по данным разных авторов, составляет 0,76—1,07 Å^3 , намного меньше поляризуемости свободного иона. Еще более разительный пример с кристаллом LiH, экспериментальное значение поляризуемости которого (1,66 Å^3) во много раз меньше аддитивного (около 30 Å^3 для суммы ионных поляризуемостей и около 25 Å^3 для суммы атомных поляризуемостей).

Качественное объяснение этого несоответствия дается *правилом Фаянса* (1924): поляризуемость уменьшается в поле положительных зарядов и увеличивается в поле отрицательных зарядов. Первое относится к аниону в кристалле, а второе — к катиону. Это правило близко соответствует эффектам «сжатия» аниона и «расширения» катиона в кристаллическом поле (см. разд. 3). Как показывают детальные расчеты, поляризуемость катиона мало зависит от электростатических полей, особенно для мелких и высокозаряженных катионов. Можно ожидать поэтому, что поляризуемости свободных катионов (см. табл. 6) будут хорошо воспроизводить поляризуемости катионов в ионном кристалле. Это относится даже к такому крупному и «мягкому» катиону, как Cs^+ .

По-другому обстоит дело с анионами, которые обладают очень подвижной внешней электронной оболочкой, слабо связанной с внутренним остовом. К примеру, энергия связи электронов внешней оболочки F^- составляет 3,45 эВ (средство к электрону). Эта энергия много меньше энергии связи внешних электронов Cs^+ , равной 23,4 эВ (второй потенциал ионизации цезия).

Если фиксировать значения поляризуемостей катионов на их величинах для свободного состояния (см. табл. 6), то можно найти следующие значения поляризуемостей иона F^- в кристаллах LiF , NaF , KF , RbF и CsF , используя экспериментальные α последних: 0,89; 1,04; 1,20; 1,25 и 1,30 Å^3 . В этом ряду значения поляризуемостей иона F^- существенно возрастают с увеличением размера катиона или, что то же самое, с увеличением межатомных расстояний в кристалле.

Это наблюдение заставляет ввести предположение (Вильсон, Куртис, 1970), что изменение поляризуемости аниона α_i пропорционально сжимающей силе f_i , действующей на него в кристалле:

$$\alpha_i = k\alpha_i^0 f_i.$$

Интегрирование этого выражения дает

$$\ln \alpha_i = \ln \alpha_i^0 - k f_i, \quad (52)$$

где α_i^0 — поляризуемость аниона в свободном состоянии. Сила, действующая на любой ион в ионном кристалле, как следует из уравнения (9), выражается в виде $f_i = A/R^2$. Отсюда для поляризуемости некоторого i -иона в ряду кристаллов с одной и той же структурой, но разными межатомными расстояниями получаем $\ln \alpha_i = \ln \alpha_i^0 - b/R^2$, где $b = kA$.

На рис. 54 показана зависимость анионной поляризуемости от R^{-2} для фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов щелочных металлов. Можно видеть, что $\ln \alpha_i$ действительно практически линейно зависят от R^{-2} . Экстраполяция на очень большие расстояния ($R^{-2} \rightarrow 0$) дает следующие оценки α_i^0 : 1,83; 4,67; 6,13 и 9,16 для «свободных» F^- , Cl^- , Br^- и I^- соответственно. Сравнение этих значений с приведенными ранее в табл. 6 обнаруживает их близость, хотя полученные линейной экстраполяцией оценки несколько меньше результатов лучших теоретических расчетов.

Вероятно, оставшаяся небольшая разница должна быть объяснена влиянием ковалентности связи даже в этих практически ионных кристаллах. Действительно, различие в поляризуемостях аниона и нейтрального атома велико. Сравните, например, $\alpha(\text{H}^-) = 31,4$ и $\alpha(\text{H}) = 0,66 \text{ \AA}^3$; $\alpha(\text{F}^-) = 2,2$ и $\alpha(\text{F}) = 0,6 \text{ \AA}^3$. Особенно велика эта

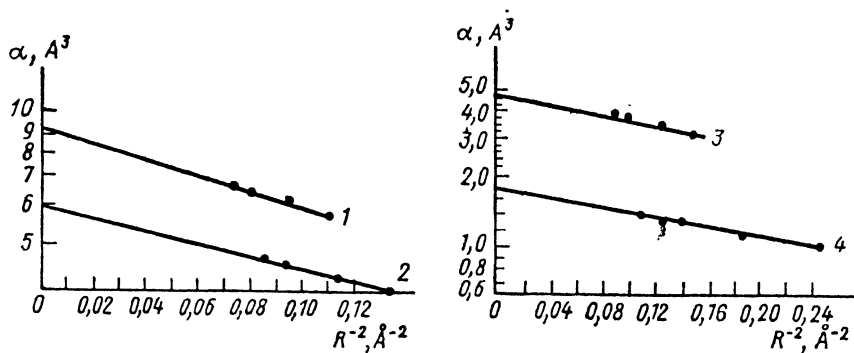


Рис. 54. Поляризуемость анионов в щелочных галогенидах как линейная функция силы электростатического поля:
 1 — йодиды, 2 — бромиды, 3 — хлориды, 4 — фториды

разница для катионов: например, $\alpha(\text{Li}^+) = 0,028$; $\alpha(\text{Li}) = 24,3 \text{ \AA}^3$. Следовательно, даже очень малая доля ковалентности связи должна внести существенные коррективы в распределение общей поляризуемости кристалла между катионом и анионом.

Так, сейчас не может вызывать сомнений, что поляризуемость гидридов щелочных металлов, которая всегда гораздо меньше суммы ионных или атомных поляризуемостей (табл. 31), является

Таблица 31

Поляризуемости кристаллов гидридов щелочных металлов и атома водорода (\AA^3)

Кристалл	α	$\Sigma\alpha_{\text{ат}}$	$\Sigma\alpha_{\text{ион}}$	$\alpha_{\text{H}} = \alpha - \alpha_{\text{кат}}$
LiH	1,66	24,94	30,23	1,63
NaH	1,91	24,27	30,34	1,76
KH	2,98	44,07	30,99	2,20
RbH	3,69	47,97	31,62	2,36
CsH	5,03	60,27	32,64	2,72

результатом совместного влияния электростатических полей и ковалентности связи. Объяснить столь громадное несовпадение экспериментальных и рассчитанных значений α можно только с помощью предположения, что катионы в гидридах имеют небольшие поляризуемости, близкие к ионным, тогда как поляризуе-

мость водорода резко уменьшается относительно свободного H⁻ как за счет сжатия аниона в электростатическом поле решетки, так и за счет уменьшения радиуса водорода вследствие того, что его эффективный заряд находится между 0 и -1. Фиксируя значения α катионов для их свободного состояния, как в случае щелочных галогенидов, можно найти α_n в гидридах (см. табл. 31). Экстраполяция функции $\ln \alpha_n(R^{-2})$ дает значение поляризуемости «свободного» иона H⁻ 4,2 Å³ много меньше теоретического значения 30,2 Å³. Если принять, что зависимость поляризуемости водорода от степени ионности связи очень резкая (Бацанов, 1976, рис. 7), то найденное нами значение отвечает степени ионности около 0,65.

Как следует из формулы Лоренц — Лорентца (51), рефракция кристалла зависит от его мольного объема (или плотности). Действительно, при увеличении давления и сжатии кристалла его рефракция уменьшается на 10⁻⁴—10⁻⁶% на 1 атм. Для двух полиморфных модификаций вещества рефракция той из них будет меньше, чья плотность выше (мольный объем меньше). Табл. 32 подтверждает сказанное. Часто увеличение плотности связано с увеличением КЧ. И хотя при этом увеличиваются межатомные расстояния, т. е. как бы растут эффективные размеры атомов и должна расти их поляризуемость, увеличение компактности их упаковки оказывает преобладающее влияние на общую поляризацию кристалла. Сопоставление рефракций трех кристаллов со структурой рутила SiO₂ (штишовит) — GeO₂ (тетр) — TiO₂ (рутил) показывает, что R растет в этом ряду более чем вдвое. Если допустить, что эти кристаллы ионные, то такое изменение рефрак-

Таблица 32

Рефракции (см³) полиморфных модификаций некоторых веществ

Модификация	V	КЧ	R
TiO ₂ } рутил брукит анатаз	18,82	6; 3	12,82
	20,52	6; 3	12,95
	19,40	6; 3	13,17
GeO ₂ } тетр. гекс.	16,66	6; 3	8,5
	28,02	4; 2	9,6
SiO ₂ } штишовит кварц коэзит	14,01	6; 3	6,02
	22,69	4; 2	7,19
	20,64	4; 2	7,02
CsCl } α (B2) β (B1)	42,21	8	15,10
	50,32	6	16,19
MnS } зел. (B1) роз. (B3)	21,46	6	14,6
	26,60	4	16,7

ции можно связать с электростатическим уменьшением рефракции иона O²⁻ при уменьшении среднего межатомного расстояния. Этот эффект, несомненно, имеет место, однако из-за непол-

ной ионности трудно указать, какова доля рефракции катиона в общей рефракции кристалла.

В 1947 г. С. Д. Четвериков обнаружил, что показатель преломления силикатов алюминия ($KЧ(Al) = 6$) выше, чем алюмосиликатов ($KЧ(Al) = 4$). В связи с этим, например, рефракция кианита $Al_2[SiO_4]O$, в котором Al располагается в октаэдрах, меньше, чем силлиманита $Al[AlSiO_5]$, в котором половина Al занимает тетраэдрические положения: 17,6 и 18,8 см³ соответственно. Происхождение этой разницы также можно связать в основном с электростатическим подавлением поляризуемости кислорода, поскольку эффективный заряд Al в октаэдрической позиции значительно больше, чем в тетраэдрической (см. разд. 5).

Приведенные выше факты показывают, что кристаллохимическая интерпретация данных по рефрактометрии кристаллов представляет сложную и сейчас еще недостаточно полно решенную задачу.

ЛИТЕРАТУРА

- Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. — М., 1975. — 333 с.
Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 67—87.
Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 134—148.
Марфуни А. С. Введение в физику минералов. — М., 1974. — С. 57—93, 230—258.
Оргел Л. Введение в химию переходных металлов (теория поля лигандов). — М., 1964. — 210 с.
Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. — М., 1976. — 295 с.