

С.С. Бацанов

Б31 Структурная химия. Факты и зависимости. – М.:
Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.: ил.

ISBN 5-89209-597-5

В книге изложены новейшие справочные данные по энергетическим характеристикам атомов, молекул и кристаллов (потенциалы ионизации, сродство к электрону, энергии связей, теплотам фазовых переходов, энергиям зон и кристаллических решёток), геометрическим параметрам вещества (длины связей и координационные числа в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях, в растворах и стёклах) и их изменения при изменении термодинамических условий. Специально рассмотрено изменение структуры твёрдых тел при высоких статических и динамических давлениях. Обсуждена систематика геометрических характеристик атомов для металлического, ковалентного, ионного и ван-дер-ваальсового типов связей, даны таблицы рекомендованных значений соответствующих радиусов.

Подробно рассмотрены экспериментальные характеристики природы химической связи: табулированы значения дипольных моментов и эффективных зарядов атомов для веществ в разных агрегатных состояниях, определены области молекулярного пространства, к которым относятся эффективные заряды, проанализировано взаимное влияние атомов в бинарных и комплексных соединениях с позиций компенсационной зависимости при изменениях в атомной и электронной структуре вещества. Изложены факты изменения природы химической связи под давлением. Обсуждение экспериментальных характеристик дано с позиций концепции электроотрицательностей.

Книга рассчитана на специалистов в области материаловедения, физико-химии твёрдого тела, а также на преподавателей вузов, аспирантов и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

292 стр., 13 рис., 170 табл., библиография 1800

УДК 542.64
ББК 24.12

S.BATSA NOV
STRUCTURAL CHEMISTRY
BOOK OF FACTS

Предисловие	5
Глава 1 ЭНЕРГЕТИКА ВЕЩЕСТВА	6
1.1 Энергии ионизации атомов и эффективный заряд ядра	6
1.2 Энергии связей атомов в молекулах и радикалах	15
1.3 Энергии фазовых превращений. Энергии связей в кристаллах	32
1.4 Энергетические электроотрицательности	41
1.5 Энергии кристаллических решёток	52
1.6 Энергии зон в кристаллах	56
Литература	62
Глава 2 ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	75
2.1 Неорганические молекулы и радикалы	75
2.2 Органические молекулы	88
2.3 Бинарные кристаллические неорганические соединения	94
2.4 Эффективные координационные числа, связевые валентности атомов	114
2.5 Двойные соли и комплексные соединения	120
2.6 Металлоорганические комплексы	127
2.7 Кластеры	133
2.8 Атомные радиусы	139
2.9 Ионные радиусы	152
2.10 Геометрические электроотрицательности	159
2.11 Изоморфизм и полиморфизм	164
2.12 Кристаллохимия высоких давлений. Модули упругости элементов и соединений	168
2.13 Реальный кристалл. Стёкла. Жидкости	183
Литература	193
Глава 4 ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	253
4.1 Типы химической связи: ионная, полярная, ковалентная	254
4.2 Ван-дер-ваальсово и донорно-акцепторное взаимодействие, водородная связь	262
4.3 Электроотрицательность и ионность связи	269
4.4 Эффективные заряды и химические реакции	277
4.5 Взаимное влияние атомов в бинарных и комплексных соединениях	281
4.6 Изменение характера химической связи под давлением	283
Литература	286
Заключение	291

ПРЕДИСЛОВИЕ

Структура вещества соответствует минимуму потенциальной энергии для данных термодинамических условий и определяется энергиями связей атомов, которые зависят от их валентного состояния, плотности и симметрии электронного облака связи. Экспериментальные характеристики этих факторов и их взаимозависимости составляют содержание настоящей книги.

В монографиях по строению вещества делается акцент либо на агрегатном состоянии (книги по кристаллохимии, структуре жидкостей или газообразных молекул), либо на методах исследования (книги по рентгеноструктурному анализу, электроно- или нейтронграфии, спектроскопии, магнитному резонансу). Однако, структура молекул и комплексных ионов слабо зависит от агрегатного состояния, а особенности кристаллической структуры определяются ближайшим окружением атома и, варьируя координационное число, можно получить все значения длин связей от свободной молекулы до кристалла с плотнейшей упаковкой. Результаты рентгеновского анализа вообще говорят о непрерывном переходе значений межатомных расстояний между всеми типами химических связей. Поэтому целесообразно рассмотреть структуры веществ вне зависимости от их агрегатного состояния и методов исследования, что и сделано в настоящей книге.

Первое издание этой книги вышло 1986 г. и было названо справочным пособием. Новое издание отличается не только добавлением и уточнением опытного материала, но и включением новых разделов экспериментальной структурной химии, бурно развивающихся в последнее время, а именно кристаллохимии высоких давлений и строения ван-дер-ваальсовых молекул.

Для интерпретации и предсказания свойств веществ существенным является установление взаимосвязи геометрических и энергетических параметров атомов, молекул и кристаллов; весьма полезной здесь оказалась концепция электроотрицательностей, которая в систематическом виде излагается в данной книге.

Практическое применение структурной химии в последние годы всё больше смещается в область материаловедения, где очень важную роль играет субкристаллическое строение вещества. Поэтому в книге значительное внимание уделено роли дефектов в кристаллах, зависимости свойств и строения от дисперсности материала, т.е. реальной структуре вещества.

Автор убеждён, что наиболее эффективный путь решения главной химической задачи – создания веществ с заранее заданными свойствами – это установление экспериментально обоснованных корреляций между этими свойствами и структурой, поскольку всё возрастающее множество объектов химии не оставляет других возможностей для достижения поставленной цели. Теоретические знания при таком подходе позволяют ограничивать число различных комбинаций и определить или обосновать сам вид корреляционной зависимости.

Глава 1. ЭНЕРГЕТИКА ВЕЩЕСТВА

При нагревании твёрдого тела происходят последовательные изменения физического состояния – вначале оно плавится (разрушается дальний порядок в расположении атомов), затем при дальнейшем нагревании происходит испарение вещества, как правило, в виде молекул (изменяется уже ближний порядок), дополнительный подвод тепла приводит к термическому разрыву связей (происходит атомизация вещества), наконец, при очень высоких температурах наступает ионизация (начинается разрушение атомов).

Это идеальная схема, т.к. она не учитывает фазовые превращения в твёрдом теле, когда может измениться дальний порядок; не учитывает особенностей структуры расплава, которая может быть молекулярной и тогда при испарении не изменится ближний порядок в расположении атомов; наконец, испарение конденсированных тел может происходить сразу в одноатомное состояние, минуя молекулярную стадию. Однако, в целом приведенная последовательность превращений вещества при прогрессивном поглощении тепловой энергии правильно передаёт порядок изменения атомной и электронной структуры. Отсюда следует, что прочность связей электронов с ядрами атомов существенно больше, чем межатомных связей, а последних – чем связей молекул друг с другом.

В настоящей главе будут систематически рассмотрены энергетические характеристики различных структурных единиц вещества по мере их усложнения, начиная с изолированных атомов и кончая кристаллом в целом. Значения энергий везде будут даны в джоулях, кроме энергий ионизации, которые традиционно выражаются в электрон-вольтах. Коэффициенты перевода энергетических величин: $1 \text{ эВ} = 23.060 \text{ ккал} = 96.485 \text{ кДж} = 8065.5 \text{ см}^{-1}$.

1.1 Энергии ионизации атомов и эффективный заряд ядра

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется потенциалом ионизации (IP). Для большинства элементов такие данные в настоящее время получены с достаточной точностью спектроскопическими методами. В табл.1.1 приведены экспериментальные энергии последовательного отрыва внешних электронов (по данным из 1-го издания книги, более поздних обзоров [1.1, 1.2] или оригинальных статей), которые называются первым, вторым и т.д. потенциалами ионизации. Первые потенциалы ионизации даны с точностью до 2-го знака, а остальные, как правило, до 1-го десятичного знака, что является нормальной ошибкой опыта.

Из табл.1.1 следует, что потенциалы ионизации элементов обладают свойством периодичности: они монотонно увеличиваются слева направо в рядах, скачком растут при переходе от a - к b -подгруппам и уменьшаются сверху вниз в a -подгруппах, что обусловлено закономерным изменением электронной структуры атомов. Кроме того, у каждого элемента потенциалы ионизации растут при последовательном удалении электронов. Зависимость IP от заряда атома q имеет нелинейный характер и описывается уравнением Глокклера-Лисицыной:

$$IP = a + bq + cq^2 + \dots \quad (1.1)$$

где a, b, c - константы, характеризующие элемент.

Таблица 1.1 Потенциалы ионизации (эВ) элементов

A	IP_1	IP_2	IP_3	IP_4	IP_5	IP_6	IP_7	IP_8
H	13.60							
He	24.59	54.4						
Li	5.39							
Be	9.32	18.2						
B	8.30	25.2	37.9					
C	11.26	24.4	47.9	64.5				
N	14.53	29.6	47.5	77.5	97.9			
O	13.62	35.1	54.9	77.4	113.9	138.1		
F	17.42	35.0	62.7	87.1	114.2	157.2	185.2	
Ne	21.56	41.0	63.5	97.1	126.2	157.9	207.3	239.1
Na	5.14							
Mg	7.65	15.2						
Al	5.99	18.8	28.5					
Si	8.15	16.4	33.5	54.0				
P	10.49	19.8	30.2	51.4	65.0			
S	10.36	23.3	34.8	47.3	72.6	88.1		
Cl	12.97	23.8	39.6	53.5	67.8	97.0	114.2	
Ar	15.76	27.6	40.9	52.3	75.0	91.0	124.3	143.5
K	4.34							
Ca	6.11	11.9						
Sc	6.56	12.8	24.8					
Ti	6.83	13.6	27.5	43.3				
V	6.75	14.7	29.3	46.7	65.3			
Cr	6.77	16.5	31.0	49.1	69.5	90.6		
Mn	7.43	15.6	33.7	51.2	72.4	95.0	119.3	
Fe	7.90	16.2	30.6	54.8	75.0	99.0	125.0	151.1
Co	7.88	17.1	33.5	51.3	79.5	102.0	129.0	158.0
Ni	7.64	18.2	35.3	54.9	76.0	108.0	133.0	162.0
Cu	7.73							
Zn	9.39	18.0						
Ga	6.00	20.5	30.7					
Ge	7.90	15.9	34.2	45.7				
As	9.82	18.6	28.4	50.1	62.6			
Se	9.75	21.2	30.8	42.9	68.3	81.7		
Br	11.81	21.8	36	47.3	59.7	88.6	103.0	
Kr	14.00	24.4	36.9	52.5	64.7	78.5	111.0	125.8
Rb	4.18							
Sr	5.69	11.0						
Y	6.22	12.2	20.5					
Zr	6.63	13.1	23.0	34.4 ^a				
Nb	6.76	14.3	25.0	38.3	50.5			
Mo	7.09	16.2	27.1	46.4	54.5	68.8		
Tc	7.28	15.3	29.5	46	55	80		

Ru	7.36	16.8	28.5	50	60	92		
Rh	7.46	18.1	31.1	48	65	97		
Pd	8.34	19.43	32.93	53	62	90	110	130
Ag	7.58							
Cd	8.99	16.9						
In	5.79	18.9	28.0					
Sn	7.34	14.6	30.5	40.7				
Sb	8.64	16.5	25.3	44.2	56			
Te	9.01	18.6	28.0	37.4	58.7	70.7		
I	10.45	19.1	33	42	51.5 ^b	74.4 ^b	87.6 ^c	
Xe	12.13	21.2	32.1	46	54.1 ^d	91.6 ^c	105.9 ^c	
Cs	3.89							
Ba	5.21	10.0						
La	5.58	11.1	19.2					
Hf	6.82	14.9	23.3	33.3				
Ta	7.55 ^f	16.2	22	33	45			
W	7.98	17.7	24	35	48	61		
Re	7.88	16.6	26	38	51	64	79	
Os	8.44 ^g	17	25	40	54	68	83	100
Ir	8.97 ^g	17.0	27	39	57	72	88	105
Pt	8.96 ^h	18.6	28	41	55	75	92	110
Au	9.23							
Hg	10.44	18.8						
Tl	6.11	20.4	29.8					
Pb	7.42	15.0	31.9	42.3				
Bi	7.29	16.7	25.6	45.3	56.0			
Po	8.42	19.4	27.3	38	61	73		
At	9.2	20.1	29.3	41	51	78	91	
Rn	10.75	21.4	29.4	44	55	67	97	110
Fr	3.98							
Ra	5.28	10.15						
Ac	5.17	12.1	20					
Th	6.307 ⁱ	11.5	20.0	28.8				
Pa	5.89							
U	6.19	11.5	17.9	31.4				

a)[1.3], b)[1.4], c)[1.5], d)[1.6], e)[1.7], f)[1.8], g)[1.9], h)[1.10], i) № 6.26, Pu 6.026, Am 5.974, Cm 5.991, Bk 6.198, Cf 6.282 эВ [1.11]

Константы уравнения (1.1) становятся универсальными, если вместо q использовать степень ионизации атома $i = q/m$, где m – число внешних электронов, а вместо абсолютного значения \overline{IP} – его отношение к сумме потенциалов ионизации всех внешних электронов \overline{IP} . Усредненные значения \overline{IP} для всех групп элементов периодической системы приведены в табл.1.2. Они подчиняются уравнению

$$\overline{IP} = \alpha + \beta i + \gamma i^2 \quad (1.2)$$

где α , β и γ – константы, одинаковые для всех элементов и равные соответственно 0.044, -0.144 и 1.07. Это уравнение и коэффициенты передают экспериментальные данные табл.1.2 с точностью в среднем $\pm 3\%$. Таким образом, хотя ионизация атома есть дискретный процесс, последовательный отрыв электронов можно представить в виде непрерывной функции энергии от степени ионизации. В дальнейшем это обстоятельство будет использовано для характеристики поляриности химической связи.

Таблица 1.2 Отношение энергии возрастающей ионизации атома к энергии его полной ионизации в процентах

№ группы	Число удаляемых электронов						
	1	2	3	4	5	6	7
2	34.3	100					
3	12.7	46.4	100				
4	8.0	24.2	55.9	100			
5	5.4	16.4	33.8	62.7	100		
6	3.5	11.6	23.9	41.7	68.1	100	
7	2.8	8.3	17.6	30.6	47.9	71.6	100

Экспериментально измеренные потенциалы ионизации атомов соответствуют их основному состоянию. Известны потенциалы ионизации атомов и в различных валентных состояниях, их обычно обозначают IP_v , в отличие от IP_o – потенциалов ионизации в основном состоянии. Если при символе потенциала ионизации отсутствует индекс, это означает экспериментальное значение, т.е. IP_o . Физически IP_v и IP_o связаны соотношением

$$IP_v = IP_o + EP \quad (1.3)$$

где EP – энергия промотирования электрона, т.е. перевода его из основного в валентное состояние. IP_v также подчиняются закономерностям типа (1.1).

Помимо атомов, потенциалы ионизации экспериментально могут быть определены и для молекул. В случае гетероядерных молекул необходим специальный анализ, чтобы определить, к какому атому относится измеренная на опыте величина, для гомоядерных молекул такого вопроса не возникает. В табл. 1.3 приведены IP_o всех изученных к настоящему времени молекул типа A_2 по данным обзора [1.2] и оригинальных статей.

Сравнение потенциалов ионизации атомов и соответствующих молекул показывает, что не существует однозначной зависимости между этими величинами. Причина в сложном характере связи в молекулах, состоящих из переходных (и вообще – многовалентных) металлов, где волновая функция представляет собой комбинацию связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталей и поэтому IP_o могут отвечать отрыву как более прочно связанных, чем в свободном атоме, так и менее прочно связанных электронов. Наиболее простая ситуация существует в молекулах неметаллов, где имеются только σ - и π -связи, и потому соотношение между $IP(A)$ и $IP(A_2)$ поддается простому объяснению.

Валентные электроны в σ -связи находятся под воздействием ядер двух атомов в области перекрывания их p -орбиталей и поэтому более прочно связаны, чем в изолированном атоме. Вместе с тем, общее число электронов у каждого атома вследствие того же перекрывания будет больше и значит ядро сильнее экранировано, а его внешние электроны менее прочно связаны с ним, чем в изолированном атоме. Следовательно, в молекулах с одинарной связью при ионизации будут удаляться неспаренные внешние электроны, т.е. $IP(A_2) < IP(A)$. В случае молекул с кратными связями, благодаря диффузности π -электронного облака, при ионизации будут удаляться связевые электроны, поэтому $IP(A_2) > IP(A)$ и тем значительнее, чем выше кратность связи (см. табл.1.3). Молекула водорода представляет собой особый случай: в ней кратных связей нет, но там все электроны связевые и поэтому здесь также $IP(A_2) > IP(A)$.

Таблица 1.3 Потенциалы ионизации (эВ) двухатомных молекул

Металлы a -подгрупп			Элементы b -подгрупп					
A_2	IP	Лит.	A_2	IP	Лит.	A_2	IP	Лит.
Li_2	5.11	1.2	Ag_2	7.66	1.19	O_2	12.07	1.2
Na_2	4.89	1.2	Cd_2	5.24	1.20	S_2	9.36	1.2
K_2	4.06	1.2	Al_2	6.21	1.21	Se_2	8.7	1.27
Rb_2	3.45	1.12	Tl_2	5.24	1.22	Te_2	8.3	1.12
Cs_2	3.2	1.12	C_2	12.4	1.23	H_2	15.42	1.2
Y_2	4.96	1.13	Si_2	8.0	1.24	F_2	15.70	1.2
Ti_2	6.3	1.12	Ge_2	7.4	1.12	Cl_2	11.48	1.2
Zr_2	5.35	1.14	Sn_2	7.1	1.12	Br_2	10.52	1.2
V_2	6.36	1.15	N_2	15.6	1.12	I_2	9.40	1.2
Nb_2	6.37	1.15	P_2	11.1	1.12	Ar_2	14.46	1.28
Cr_2	7.00	1.16	As_2	9.69	1.25			
Mo_2	6.95	1.16	Sb_2	8.43	1.26			
Fe_2	6.3	1.17	Bi_2	7.34	1.26			
Ni_2	7.5	1.18						

Потенциалы ионизации галогенидов одновалентных металлов (MX) показывают чёткую зависимость от полярности связи. Поскольку атомы галогенов в этих молекулах имеют отрицательный заряд, очевидно, что отрыв электрона будет осуществляться от аниона и тем легче, чем больше этот заряд. Потенциалы ионизации NaX , TiX и X_2 иллюстрируют сказанное:

$NaCl$ 8.92	$NaBr$ 8.31	NaI 7.64
$TiCl$ 9.70	$TiBr$ 9.14	TiI 8.47
Cl_2 11.48	Br_2 10.52	I_2 9.40

IP_0 радикала NH_4 равен 4.65 эВ [1.29], т.е. близок к значениям IP_0 щелочных металлов (табл.1.1). Таким образом, по потенциалу ионизации NH_4 можно считать металлом «аммонием».

Для характеристики химических связей важны значения сродства к электрону (EA) атомов и молекул, которые равны энергии, выделяющейся при присоединении электрона к нейтральной частице. Сводка наиболее точных значений сродства электронов к атомам по данным [1.2] и оригинальных статей приведена в табл.1.4; элементы $2b$ - и $8b$ -подгрупп, а также азот и марганец имеют $EA < 0$ и поэтому отсутствуют в таблице.

Таблица 1.4 Сродство атомов к электрону (эВ)

АТОМ	EA	АТОМ	EA	АТОМ	EA	АТОМ	EA
Ag	1.304 ^a	Cs	0.472	Na	0.548	Sb	1.046
Al	0.441	Cu	1.236 ^a	Nb	0.893	Sc	0.188
As	0.812	F	3.401	Ni	1.156	Se	2.021
At	2.8	Fe	0.151	O	1.461	Si	1.389
Au	2.309	Ga	0.43 ^c	Os	1.1	Sn	1.112
B	0.280 ^b	Ge	1.233	P	0.746	Sr	0.020 ^d
Ba	0.108 ^c	H	0.754	Pb	0.364	Ta	0.322
Bi	0.946	I	3.059	Pd	0.562	Tc	0.55
Br	3.364	In	0.404 ^f	Pt	2.125 ^g	Te	1.971
C	1.263	Ir	1.565 ^g	Rb	0.486	Tl	0.377 ⁱ
Ca	0.005 ^d	K	0.501	Re	0.15	V	0.525
Cl	3.613	La	0.47 ^h	Rh	1.137	W	0.815
Co	0.662	Li	0.618	Ru	1.05	Y	0.307
Cr	0.676	Mo	0.747 ^a	S	2.077	Zr	0.426

a) [1.30], b) [1.31], c) [1.32], d) [1.33], e) [1.34], f) [1.35], g) [1.35a], h) [1.35b], i) [1.35c]

Интересно, что водород по потенциалу ионизации походит на галогены (см. табл.1.1), а по сродству к электрону – на щелочной металл; в этом сказывается двойственность положения водорода в периодической системе элементов. Заметим также, что самая большая величина EA (3.6 эВ у Cl) меньше, чем самое маленькое значение IP (3.9 эВ у Cs). Следовательно, полный переход электрона от самого активного металла к самому активному неметаллу термодинамически невыгоден, однако затраты энергии в соединении могут компенсироваться за счёт электростатического взаимодействия зарядов. Аналогично обстоит дело в случае окислов, где затраты энергии на присоединение 2-го (или его долей) электрона покрываются за счёт кулоновского взаимодействия ионов.

Из табл.1.4 видно, что для большинства элементов $EA > 0$. Это означает, что даже электронейтральный атом притягивает электрон так, как будто у него имеется какой-то положительный заряд. Причина данного обстоятельства, противоречащего классической электростатике, может быть понята только в рамках квантово-механических представлений. По Слэйтеру [1.36], внутренние электроны атома лишь частично нейтрализуют (экранируют) заряд ядра. В результате на самый внешний электрон действует некий эффективный заряд Z^* , больший 1 (только в случае водорода $Z^* = 1$). Это эквивалентно описанию любого атома в виде водородоподобной системы с одним электроном и неким зарядом, равным атомному номеру, уменьшенному на экранирующее действие всех остальных

электронов. История возникновения и теория данного понятия дана в монографии [1.37]. Здесь мы ограничимся простейшим расчётом эффективного заряда ядра.

Согласно Слэйтеру, чем ближе к ядру находится электрон, тем полнее он нейтрализует его заряд. Слэйтер сформулировал правила вычисления константы экранирования электронов разных типов в зависимости от уровней, на которых они находятся. Эти правила в течение многих лет применялись в квантовой и структурной химии и неоднократно модифицировались для учёта особенностей экранирования *d,f*-электронами [1.38]. Наиболее приемлемая для структурной химии методика вычисления констант экранирования представлена в табл.1.5. Недавние квантово-механические вычисления Z^* [1.39,1.40] показали хорошее согласие с результатами расчёта по изложенным правилам. Учитывая самостоятельное значение эффективных зарядов ядер, в табл.1.6 приведены Z^* для основного состояния атомов всех элементов периодической системы.

Таблица 1.5 Правила вычисления эффективных зарядов ядер

Рассматриваемый электрон	Константы экранирования электронов, σ		
	Оболочка	<i>s,p</i>	<i>d,f</i>
<i>n s,p</i>	n - 2	1.00	0.95
	n - 1	0.85 ^a	0.70
	n	0.40	0.30
	n + 1	0.10	0
<i>n d,f</i>	n - 2	1.00	1.00
	n - 1	0.95	0.80
	n	0.50	0.40
	n + 1	0.20	0.10

a) При полном или частичном отсутствии d-электронов в том же слое; при заполненной *d,f*-оболочке $\sigma = 0.95$

Одновременно с Z^* часто используются эффективные главные квантовые числа n^* , которые совпадают с номером I-III периодов, а затем несколько уменьшаются: для IV $n^* = 3.7$, для V $n^* = 4$, для VI $n^* = 4.2$. Обзор и дополнение к слэйтеровским значениям n^* даны в работе [1.41].

Следует помнить, что приведенные в табл.1.6 величины Z^* отвечают изолированным атомам, а основное и валентное состояния совпадают только у водорода, металлов 1-й группы и галогенов. Для химических целей надо применять Z^* для валентного состояния. Расчёт последних проводится по тем же правилам табл.1.5, но с учётом изменения электронной структуры атомов при повышении валентности, сопровождающейся распадом изолированной пары внешних *s*-электронов и образованием гибридов типа $sp^n d^m$. Поскольку гибридизация даёт выигрыш энергии, это эквивалентно повышению Z^* . Для учёта этого примем, что константы экранирования валентных *sp*-электронов, участвующих в гибридизации по указанному механизму, будут вдвое меньше, т.е. равны 0.2. В случае двухвалентной меди, трёхвалентного золота, трёх- и более-валентных металлов 8-ой группы и др. в образовании связей принимают участие электроны с предыдущей *d*-оболочки, константы экранирования которых должны быть такими же

как и для внешних электронов, т.е. 0.4. В табл.1.7 выписаны Z^*_v ряда поливалентных элементов, рассчитанные описанным способом.

Таблица 1.6 Эффективные заряды атомов в основном состоянии (H = 1)

Li 1.3	Be 1.9	B 2.5	C 3.1	N 3.7	O 4.3	F 4.9	Ne 5.5		
Na 2.2	Mg 2.8	Al 3.4	Si 4.0	P 4.6	S 5.2	Cl 5.8	Ar 6.4		
K 2.2	Ca 2.8	Sc 3.1	Ti 3.4	V 3.7	Cr 3.7	Mn 3.7	Fe 4.3	Co 4.9	Ni 5.2
Cu 4.4	Zn 5.0	Ga 5.6	Ge 6.2	As 6.8	Se 7.4	Br 8.0	Kr 8.6		
Rb 2.7	Sr 3.3	Y 3.6	Zr 3.9	Nb 3.9	Mo 4.2	Tc 4.8	Ru 4.8	Rh 4.9	Pd 5.1
Ag 4.9	Cd 5.5	In 6.1	Sn 6.7	Sb 7.3	Te 7.9	I 8.5	Xe 9.1		
Cs 2.7	Ba 3.3	La 3.6	Hf 4.6	Ta 4.9	W 5.2	Re 5.5	Os 5.8	Ir 6.1	Pt 6.1
Au 5.6	Hg 6.2	Tl 6.8	Pb 7.4	Bi 8.0	Po 8.6	At 9.2	Rn 9.8		

Следует подчеркнуть, что приведенные эффективные заряды ядер атомов, в том числе и в различных валентных состояниях, относятся к отдельным атомам. Если атомы (в основном или валентном состоянии) образуют химическую связь, то их Z^* изменяются под влиянием партнёров. Это влияние носит двоякий характер: перекрывание валентных орбиталей приводит к повышению общего числа электронов в атомной сфере и к соответствующему экранированию ядра, с другой стороны положительный заряд партнёра увеличивает Z^* атома в области перекрывания. В результате на электроны химической связи действует повышенный эффективный заряд, а на внешние несвязанные электроны – меньший, чем Z^* изолированного атома. Естественно, что интегральное значение эффективного заряда ядра атома в любой молекуле остаётся постоянным. Квантово-химическая трактовка взаимного влияния партнёров связи на Z^* дана в [1.42,1.43].

Как следует из сказанного, сродство к электрону молекул также должно быть большим нуля. В табл.1.8 представлены значения *EA* гомоядерных молекул по данным [1.2] и соответствующих статей. Как видно, различие между *EA* изолированных и ковалентно-связанных атомов невелико; исключение составляют лишь молекулы водорода и азота, присоединение электрона к которым – в отличие от соответствующих изолированных атомов – требует затраты энергии.

Знание сродства к электрону гетероядерных молекул позволяет определить место присоединения электрона, а в ряде случаев и полярность связей в молекулах. Так, сравнение *EA* молекул NaF (0.520), NaCl (0.727), NaBr (0.788),

Таблица 1.7 Эффективные заряды ядер для валентного состояния атомов

v = II		v = III		v = IV		v = V		v = VI	
Cu	5.5	Au	7.0	Ti	4.0	V	4.6	Cr	5.6
Cr	4.0	Sc	3.4	Zr	4.5	Nb	5.1	Mo	6.1
Mn	4.5	Y	3.9	Hf	5.2	N	4.5	W	6.8
Fe	4.8	La	3.9	C	3.7	P	5.4	S	6.3
Co	5.1	Ga	6.0	Si	4.7	As	7.6	Se	8.4
Ni	5.4	In	6.5	Ge	6.8	Sb	8.1	Te	8.9
Ru	6.1	Tl	7.2	Sn	7.3	Bi	8.8		
Rh	6.4	V	4.2	Pb	8.0				
Pd	6.7	Nb	4.5	Mo	5.1				
Os	6.0	Ta	5.2	W	5.8				
Ir	6.3	Cr	4.3	Mn	5.1				
Pt	6.4	Mn	4.8	Ru	6.7				
		Fe	5.1	Rh	7.0				
		Co	5.4	Pd	7.3				
		Ni	5.7	Os	6.6				
		Th	4.2	Ir	6.9				
		U	4.45	Pt	7.0				
				Th	4.5				
				U	4.6				

Таблица 1.8 Средство к электрону (эВ) гомоядерных молекул

A ₂	EA	A ₂	EA	A ₂	EA
Ag ₂	1.023	F ₂	3.08	Pb ₂	1.366
Al ₂	1.10	Fe ₂	0.902	Pd ₂	1.685
As ₂	0.74 ^a	Ge ₂	2.035 ^b	Pt ₂	1.898
Au ₂	1.938	H ₂	<0	Rb ₂	0.498
Bi ₂	1.271	I ₂	2.55	Re ₂	1.571
Br ₂	2.55	K ₂	0.497	S ₂	1.670
C ₂	3.269	N ₂	<0	Sb ₂	1.282
Cl ₂	2.38	Na ₂	0.430	Se ₂	1.94
Co ₂	1.110	Ni ₂	0.926	Si ₂	2.201
Cr ₂	0.505	O ₂	0.451	Sn ₂	1.965 ^b
Cs ₂	0.469	P ₂	0.589	Te ₂	1.92
Cu ₂	0.836				

a) [1.44], b) [1.45]

NaI (0.865) и Na₂ X₂ (табл. 1.8) показывает, что электрон в NaX присоединяется к металлу, причём выделяющаяся энергия зависит от поляризуемости (α) и длины связи (d): EA = 1.189 - α / d² [1.46]. В случае фторидов многовалентных металлов средство к электрону растёт вместе с увеличением заряда на атоме металла

[1.47-1.49], приближаясь к соответствующим значениям для потенциалов ионизации этих металлов (см. табл. 1.9).

Приведенные в данном параграфе значения первых потенциалов ионизации и средства к электрону широко используются в структурной химии для полуэмпирических оценок. Однако, если в случае EA это полностью оправдано, т.к. присоединение второго электрона к отрицательно заряженному атому энергетически невыгодно, то использование только первых потенциалов ионизации применительно к многовалентным атомам не всегда обосновано. В самом деле, в молекулах MX_n все валентные электроны атома M равноправны, а в кристаллах MX с N_c ≥ 4 не только валентные электроны M, но и все внешние электроны X становятся равноправными. Это обстоятельство побудило ввести понятие среднего потенциала ионизации IP* [1.47], который представляет собой сумму потенциалов ионизации внешних электронов, делённую на число этих электронов. Использование этого понятия оказалось полезным в решении ряда задач.

Таблица 1.9 Средство к электрону (эВ) фторидов многовалентных элементов

MF ₃		MF ₄			MF ₅		MF ₆		
V	2.05	Mo	2.3	Ru	4.75	Ru	5.34	Mo	3.82
Cr	2.80	Ti	2.5	Rh	5.43	Cr	6.10	Os	5.81
Fe	3.47	V	3.55	Pt	5.50			Ir	6.13
Mn	3.81	Cr	3.60	Mn	5.53			Ru	6.53
		Os	3.75	Co	6.38				
		Ir	4.63	Fe	≥ 6.6				

1.2 Энергии связей в молекулах и радикалах

Энергетические характеристики атомов в значительной мере определяют и прочность их связей в молекулах, многоатомных ионах и радикалах. Работа, затрачиваемая для разрыва связи на атомы в основном состоянии, является экспериментально определяемой величиной и носит название энергии диссоциации. Она обычно обозначается буквой D с индексом внизу, указывающим температуру (0 или 298 K), для которой приводится эта величина. Поскольку температура (в указанных пределах) мало влияет на величину энергии связи, в структурной химии значения D часто приводят без указания температуры.

Существуют разные способы измерения энергий диссоциации, наиболее часто используют термохимические, кинетические, масс- и молекулярно-спектроскопические методы определения D. Точность параллельных измерений энергий диссоциации разными методами обычно не превышает нескольких килоджоулей на моль, поэтому экспериментальные значения энергий связей в этом параграфе и в дальнейшем будут даны до целых единиц, за исключением тех случаев, когда независимые измерения согласуются до десятых долей кДж/моль.

Сводка энергий диссоциации двухатомных молекул и радикалов приведена в таблицах 1.10 и 1.11 по данным таких справочников как NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties (1976-1984), JANAF Thermochemical Tables (1980-1995), Handbook of Chemistry and Physics (1995-1996), Термодинамические

свойства индивидуальных веществ (1983-1986, 1991) или оригинальных статей, на которые даются ссылки.

Как видно из таблиц 1.10 и 1.11, энергии диссоциации гетероядерных двухатомных молекул растут при переходе от йодидов к фторидам и от теллуридов к оксидам у одинаковых металлов, т.е. увеличиваются вместе с повышением полярности связей. По этой причине $D(M-X)$ в галогенидах и халькогенидах всегда больше, чем $\frac{1}{2}[D(M-M) + D(X-X)]$, на что впервые обратил внимание Полинг, который сформулировал зависимость энергий связей от их полярности в виде концепции электроотрицательности (см. подробнее в разделе 1.4). При переходе к галогенидам поливалентных элементов или при использовании в качестве X других элементов – водорода, бора, углерода, металлов – энергия диссоциации гетероядерной связи может и не превышать аддитивную величину, поскольку сравниваемые молекулы могут отличаться не только полярностью, но и типом связывающих орбиталей и даже кратностью связей.

Таблица 1.10 Энергии диссоциации (кДж/моль) молекул M_2 и MX

M	F	Cl	Br	I	H	M
H	570	432	366	298	436	436
Li	577	469	419	345	238	110 ^a
Na	519	412	367	304	190 ^b	72.0 ^a
K	498	433	380	325	177 ^b	53.2 ^c
Rb	494	428	381	319	174 ^b	48.9
Cs	519	448	389	337	177 ^b	43.9
Cu	413	383	331	289	278	195 ^d
Ag	354	341	293	234	215	163
Au		343			292	221 ^d
Be	577	388	300	220	200	9.4 ^e
Mg	462	328	250	190	126	5.2 ^f
Ca	527	397	311	285	168	13.1 ^f
Sr	542	405	333	270	163	15.2 ^f
Ba	577 ^m	437 ^m	378 ^m	319 ^m	176	
Zn	368	229	142	108	85.8	5.4 ^g
Cd	305	208	159	97.2	69.0	3.6 ^g
Hg	180	100	73	34.7	39.8	7.1 ^g
B	761 ^h	507 ⁱ	396	220	340	297
Al	669 ^j	497 ^j	426 ^j	368 ^j	285	133
Ga	576 ^j	472 ^j	418 ^j	359 ^j	271 ^k	111 ^o
In	506 ^j	426 ^j	384 ^j	334 ^j	239 ^k	74.4 ^o
Tl	441	373	334	272	175 ^k	64.4
Sc	590 ^p	435 ^p	365 ^p	300 ^p	201 ^l	106 ^u

M	F	Cl	Br	I	H	M
Y	605	527	481			159
La	662 ^m	522 ^m	446 ^m	413 ^m		247
C	552	397	280	209	338	607
Si	553	406	368	290	295	319 ⁿ
Ge	482 ^k	389 ^o	339	238 ^p	226 ^k	237
Sn	473 ^k	385	335	234	222 ^k	187
Pb	362 ^k	301	247	193	158 ^k	86.6
Ti	569	494	439	310	205	141
Zr	616 ^q	437 ^q	375 ^q	298 ^q		294 ^r
Hf	646 ^q			328 ^s		
N	343	334	276	159	330 ^t	945
P	439	289			293 ^t	490
As	405 ^k	363		297	270 ^t	382
Sb	425 ^k	360	314		260 ^k	299
Bi	363 ^u	301	267	218	212 ^k	200
V	590	477	439		205 ^v	266 ^r
O	222	269	235	180	424 ^w	498
S	343	277			345 ^w	425
Se	339	322	297		311 ^w	333
Te				192	223 ^k	260
Cr	441 ^x	362 ^x	328	287	186 ^v	155
W	597 ^y	458 ^y	396 ^y	328 ^y		
F	159	256	246	272	570	159
Cl	256	243	217	211	432	243
Br	280	217	193	179	366	193
I	272	211	179	151	295	151
Mn	439 ^z	339 ^z	314	283	234	26
Fe	474 ^α	360 ^α	298 ^α	241 ^β	184 ⁱ	87 ^g
Co	435	338 ^γ	331	285	197 ⁱ	92 ^g
Ni	430	377 ^γ	360	293	266 ⁱ	197 ^g
Rh						232 ^λ
Th	652 ^ε	489 ^ε	364 ^ε			
U	648 ^ε	439 ^ε	377 ^ε			

a)[1.51], b) [1.52], c) [1.53], d) [1.54], e) [1.55], f) [1.56], g) [1.57], h) [1.58], i)[1.59], j) [1.60], k) [1.61], l) [1.62], m) [1.63], n) [1.64], o) [1.65], p) [1.66], q) [1.67], r) [1.68], s) [1.69], t) [1.70], u) [1.71], v) [1.72], w) [1.73], x) [1.74], y) [1.75], z) [1.76], α) [1.77], β) [1.78], γ) [1.79], δ) [1.18], ε) [1.80], λ) [1.81], μ) [1.82], θ) [1.83], φ) [1.84]

Таблица 1.11 Энергии диссоциации (кДж/моль) молекул MZ

M	O	S	Se	Te	N	P	C
Cu	279 ^a	273 ^a	248 ^a	229 ^a			
Be	440 ^b	372					
Mg	338 ^b	234					
Ca	383 ^b	338					
Sr	415 ^b	339					
Ba	559 ^b	400					
Zn	289 ^b	205	171	118			
Cd	231 ^b	208	128	100			
Hg	217 ^b	201	163	138			
B	809	581	462	354	389	347	448
Al	511	374	338	268	297	217	360
Ga	354			251		226	
In	316	289	247	218			
Sc	671 ^m	477	385	289	469		389
Y	700 ^c	528	435	339	481		398 ^c
La	799	573	477	381	519		462
C	1076	714	590		754	513	607
Si	729 ^d	614 ^d	534 ^d	448 ^d	514		452
Ge	653 ^e	548 ^e	485 ^e	430 ^e			460
Sn	529 ^b	460 ^f	401	292			
Pb	382	337 ^f	303	251			
Ti	663	418	381	289	476		423
Zr	776	575			565		561
Hf	797				590		540
N	631	464	370		945	617	754
P	599	444	364	298	617	489	513
As	481 ^g	389 ^g	352 ^g	312 ^g	489	433	382
Sb	434	379		277	301	357	
Bi	337	315	280	232		280	
V	626 ^h	450	347		481		
Nb	777 ^c						524 ^c
Ta	799					611	
O	498	522	465	376	631	599	1076
S	522	425	371	339	464	444	714
Se	465	371	333	292	370	364	590
Te	376	339	292	260		298	
Cr	435 ^h	331				378	
Mn	369 ^h	301	239				
Fe	406 ^h						376 ⁱ
Th	879				577	550	453
U	759	523			531		455

M	Mo ^j	W	Re	Co	Ni	Ru ^k	Rh ^l
D(MO)	560	672	627	380 ^h	377 ^h	528	405
M	Pd	Os	Ir	Pt			
D(MO)	381	575	415	392			

a)[1.85], b)[1.86], c)[1.87], d)[1.88], e)[1.89], f)[1.61], g)[1.90], h)[1.91], i)[1.92], j) MoC 483 [1.93], k) RuC 609 [1.94], l) RhC 268 [1.95], m)[1.95a].

Другим фактором, влияющим на энергетику, является длина связи. Поскольку вместе с ростом полярности связи, как правило, уменьшается межатомное расстояние, изменение прочности связей в рядах MF → MI и MO → MTe обусловлено одновременным действием обоих факторов. Сопоставление энергии диссоциации и длины гомоядерной связи позволяет выделить влияние сокращения расстояний в чистом виде. Табл.1.10 показывает, что как правило энергии диссоциации увеличиваются при уменьшении длин связей. Эта зависимость носит неодинаковый характер у разных элементов из-за различия в кратности химических связей и типе гибридизации. В случае элементов 5b-7b подгрупп II периода имеется дополнительная особенность, которая обсуждалась в ряде работ, см. [1.96,1.97].

При переходе от III к II периоду прочность одинарных связей N-N, O-O и F-F уменьшается по сравнению с энергиями связей соответственно P-P, S-S и Cl-Cl. Данный эффект объясняется сильным отталкиванием связанных и изолированных электронных пар на коротких расстояниях. Этому соответствует и пониженное сродство к электрону N, O и F по сравнению с P, S и Cl (см. табл. 1.4), что также обусловлено энергетической невыгодностью большой концентрации отрицательных зарядов в малых объемах. Если построить графики зависимостей энергий диссоциации молекул X₂ от длин их связей и проэкстраполировать значения D для N-N, O-O и F-F, то разница (увеличение) по сравнению с экспериментальными значениями энергий составит соответственно 230, 250 и 210 кДж/моль. Данное обстоятельство надо учитывать при аддитивных расчётах.

Другой пример зависимости энергии диссоциации связей от межэлектронного взаимодействия представляют монофториды ряда элементов. Так, при переходе от LiF к BeF при заметном уменьшении длины связи M-F её энергия почти не изменяется (573 против 575 кДж), что вызвано компенсирующим отталкивательным взаимодействием свободного s-электрона Be с электронами связи Be-F. Переход от BeF к BF наоборот приводит к резкому возрастанию энергии связи (до 742 кДж/моль), поскольку два изолированных электрона атома бора образуют замкнутую s²-пару, слабо взаимодействующую со связевыми электронами. Переход к CF с появлением изолированного электрона ведёт к уменьшению энергии диссоциации (до 548 кДж/моль).

Взаимодействие изолированных электронов атома M со связевыми электронами естественно будет ослабевать по мере перемещения центра тяжести последних от середины связи M-X в сторону атома X, т.е. по мере увеличения полярности связи. Этим обусловлено большее увеличение энергии связи при переходе от MI к MF, в случае щелочно-земельных металлов, у которых есть

неспаренные *s*-электроны, по сравнению со щелочными (285 против 185 кДж/моль). Забегая вперёд, скажем, что энергии связей в молекулах MX_2 (где у атома металла нет изолированных *s*-электронов) в том же ряду отличаются от соответствующих энергий щелочных галогенидов всего на ~25 кДж/моль.

Низкие значения энергий диссоциации молекул M_2 , где *M* – металлы 2-ой группы периодической системы, обусловлены наличием у них внешних устойчивых s^2 -конфигураций, препятствующих образованию нормальных химических связей; взаимодействие здесь носит скорее ван-дер-ваальсовый характер и его энергетика будет рассмотрена позже.

Особенности электронной структуры атомов в молекулах особенно хорошо проявляются при сравнении энергий диссоциации молекул MX или M_2 и катионов MX^+ или M_2^+ . Обычно ограничиваются несколькими примерами, чаще всего сопоставлением N_2 и N_2^+ , энергии диссоциации которых равны 436 и 256 кДж/моль соответственно, что вызвано уменьшением числа связевых электронов в молекуле водорода при её положительной ионизации. Однако в других молекулах дело обстоит по-другому.

В табл. 1.12 приведены все изученные к настоящему времени молекулы и положительно заряженные радикалы того же состава. Сравнение таблиц 1.10 - 1.12 показывает, что удаление электрона из кратной связи (случаи N_2 , P_2 , As_2 , Sb_2) понижает энергию диссоциации, а из внешней оболочки атомов (случаи кислорода, халькогенов и галогенов) – упрочняет связь за счёт уменьшения электронного отталкивания.

Ионизация молекул галогенидов одновалентных катионов и окислов или халькогенидов двухвалентных металлов резко ослабляет связи поскольку удаление электрона происходит из анионной части молекулы, что вызывает исчезновение кулоновской компоненты энергии связи. При ионизации радикала, состоящего из многовалентного элемента и галогена или халькогена, электрон удаляется из элемента («катиона»), имеющего неспаренный электрон; а если таковой отсутствует, то электрон удаляется из анионной части молекулы. Соответственно в первом случае связь будет упрочняться, во втором – ослабевать.

Таблица 1.12 Энергии диссоциации (кДж/моль) молекул M_2^+ и MX^+

M_2^+	D	MX^+	D	MX^+	D	MX^+	D
Li_2	122	LiF	4	VH	202 ^a	MoO	496 ^j
Na_2	95 ^c	LiCl	21	NbH	221 ^e	FO	335
K_2	77	LiBr	33	CrH	136 ^a	ClO	515
Rb_2	71	LiI	42	MoH	166 ^e	FeO	284
Cu_2	177 ^f	CaF	540	MnH	202 ^a	CoO	321 ^b
Ag_2	166 ^g	CaCl	406	FeH	197 ^e	NiO	273 ^b
Zn_2	54 ^h	SrF	615	CoH	190 ^e	InS	167
Ti_2	235 ^f	SrCl	410	RuH	172 ^a	InSe	121
V_2	303 ^f	TiF	21	RhH	168 ^e	InTe	54

M_2^+	D	MX^+	D	MX^+	D	MX^+	D
Nb_2	566 ⁱ	TiCl	50	PdH	197 ^a	SnS	230
N_2	843	TiBr	38	CuO	161 ^b	SnSe	167
P_2	427	TiI	54	BeO	368	SnTe	151
As_2	264	CF	774	MgO	241 ^d	PbS	230
Sb_2	264	CCl	438	CaO	377	PbSe	197
Cr_2	125 ^f	CBr	443	SrO	335 ^d	PbTe	163
Mo_2	446 ^o	PbF	343	BaO	393	NS	502
O_2	642	PbCl	284	BO	326	PS	628
S_2	518	PbBr	259	AlO	146	FeS	272
Se_2	412	SF	342 ^l	GaO	46	CoS	259
Te_2	331	FeF	435 ^m	YO	698 ⁱ	NiS	251
Mn_2	>135 ^f	FeCl	339 ^m	CO	807	YC	281 ^j
F_2	320	FeBr	262 ^m	SiO	473	LaC	427 ^k
Cl_2	378 ^q	CuH	92 ^a	GeO	446	ZrC	455 ^j
Br_2	316	AgH	67 ^a	SnO	222	NbC	498 ^j
I_2	250	ScH	235 ^a	PbO	218	MoC	416 ^j
Fe_2	384 ^f	YH	256 ^e	ZrO	749 ^j	FeC	393 ^k
Co_2	387 ^f	LaH	251 ^e	NbO	688 ^j	CoC	376 ^k
Ni_2	291 ^f	TiH	227 ^a	NO	1047	RuC	622 ^p
Pt_2	380 ⁿ	ZrH	218 ^e	PO	870	RhC	502 ^k

a)[1.98], b)[1.99], c)[1.100], d)[1.101], e)[1.102], f)[1.103], g)[1.104], h)[1.105], i)[1.106], j)[1.87], k)[1.107], l)[1.108], m)[1.109], n)[1.110], o)[1.111], p)[1.112], q)[1.113]

В двухатомных молекулах проблем в определении энергии связи не возникает – она в точности равна энергии диссоциации молекулы. В случае многоатомных молекул типа MX_n экспериментально могут быть определены лишь энергии последовательной диссоциации связей: $X_{n-1}M-X$, $X_{n-2}M-X$ и т.д. вплоть до отрыва последнего атома *X* от *M*. Сумма всех этих энергий диссоциации, делённая на число связей, носит название средней энергии связи, *E*:

$$E(M-X) = \sum D(M-X) / n \quad (1.4)$$

Хотя эти величины не измеряются непосредственно, именно они обычно используются в структурной химии, поскольку в большинстве молекул MX_n все связи *M-X* эквивалентны и должны иметь одинаковую прочность. Здесь проявляется определённая аналогия с понятием среднего потенциала ионизации, которая, как мы увидим ниже, распространяется и на их использование для решения сходных задач. В табл. 1.13 приведены экспериментальные значения средних энергий связей в галогенидах поливалентных элементов по данным термодинамических справочников, указанных выше, или более поздних оригинальных работ, на которые даны ссылки.

Таблица 1.13 Средние энергии связей (кДж/моль) в молекулах типа MX_n

Молекула	M	F	Cl	Br	I
MX_2	Cu	383 ^a	302	258	
	Be	629 ^b	463 ^b	388 ^b	299 ^b
	Mg	518 ^b	391 ^b	339 ^b	262 ^b
	Ca	558 ^b	448 ^b	395 ^b	321 ^b
	Sr	542 ^b	438 ^b	396 ^b	321 ^b
	Ba	570 ^b	460 ^b	412 ^b	353 ^b
	Zn	393	320	270	205
	Cd	328	274	238	192
	Hg	257	227	185	145
	Ti	690	475	436	344 ^c
	Zr	636 ^v	494 ^v	423 ^v	340 ^v
	Hf	644 ^d			353 ^o
	Ge	551 ^f	392 ^f	341 ^f	269 ^g
	Sn	468	386 ^g	323	254
	Pb	388	304 ^g	262	209
	V		487	445	
	Cr	507 ^h	387	340	249
	Mo	492			373
	W	603 ⁱ	464 ⁱ	403 ⁱ	335 ⁱ
	O	192	207		
S	360 ^j	271			
Mn	488	397 ^k	342 ^k	278 ^k	
Fe	463	396	343	272 ^l	
Co	477	377	325	268	
Ni	457	369	316	252	
Ru	433 ^m				
Pt	418 ⁿ				
Th	677 ^o	517 ^o	402 ^o		
U	606 ^p	471 ^p	406 ^p		
MX_3	B	642	442	366	285
	Al	588 ^q	422 ^q	346 ^q	284 ^q
	Ga	475 ^r	355 ^r	322 ^r	245 ^r
	In	443 ^q	322 ^q	285 ^q	225 ^q
	Sc	629 ^β	470 ^β	382 ^β	337 ^β
	Y	643 ^s	490 ^t	432 ^t	353 ^t
	La	641 ^s	513 ^t	456 ^t	378 ^t
	Ti	608 ^s	445 ^p	380 ^p	311 ^p
	N	276	307		169 ^t

MX_4	P	498 ^r	329 ^r	259 ^r	177 ^r
	As	438 ^b	307 ^b	252 ^b	194 ^b
	Sb	437 ^b	313 ^b	264 ^b	192 ^b
	Bi	380 ^b	279 ^b	215 ^b	170 ^b
	V		416	369	
	Cr	476 ^b	336	299	
	Mo	494			
	W	569 ⁱ	420 ⁱ	359 ⁱ	285 ⁱ
	Mn	435	319		
	Fe	462	345	292	222
	Th	669 ^o	514 ^o	427 ^o	
	U	611 ^p	477 ^p	414 ^p	
	MX_4	C	487	321	258
Si		591	400	326	246
Ge		471 ^r	340 ^r	273 ^r	209 ^r
Sn		409	316	261	210
Pb		327	252	199	164
Ti		585 ^u	430 ^u	360 ^u	295 ^u
Zr		647 ^v	488 ^v	423 ^v	346 ^v
Hf		658 ^d	496	447	355 ^e
Nb		574 ^α	426 ^α	372 ^α	293 ^α
Cr		448 ^h	333	269	
W		552 ⁱ	405 ⁱ	343 ⁱ	270 ⁱ
Th		668 ^o	511 ^o	448 ^o	
U		612 ^p	463 ^p	398 ^p	
MX_5	P	462 ^w	267 ^w	188 ^w	92 ^w
	As	399 ^w	253 ^w	191 ^w	119 ^w
	Nb	566 ^α	406 ^α	344 ^α	
	W	530 ⁱ	382 ⁱ	320 ⁱ	247 ⁱ
	U	571 ^p	412 ^p	351 ^p	
MX_6	S	329 ^w	182 ^w	117 ^w	42 ^w
	Se	322 ^w	182 ^w	128 ^w	61 ^w
	Te	343 ^w	204 ^w	145 ^w	87 ^w
	W	510 ⁱ	364 ⁱ	301 ⁱ	231 ⁱ
H_nA	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	H ₃ B
$E(AH)$	459 ^x	362 ^x	320 ^x	266 ^y	375
AH_n	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	CH ₄	SiH ₄
$E(AH)$	386 ^x	317 ^x	287 ^x	415	318 ^z
AO_n	CO ₂	SO ₃	SeO ₃	TeO ₃	OsO ₄
$E(AO)$	804	474 ^w	364 ^w	348 ^w	530

a) [1.114], α) [1.115], b) [1.116], c) [1.117], d) [1.67], e) [1.68], f) [1.118], g) [1.119], h) [1.76], i) [1.75], j) [1.120], k) [1.121], l) [1.78], m) [1.122], n) [1.123], o) [1.124], p)

[1.125], q) [1.60], r) [1.126], s) [1.127], t) [1.128], u) [1.129], v) [1.130], w) [1.131], x) [1.132], y) [1.133], z) [1.134], α) [1.135], β) [1.84]

Энергии одинаковых связей в двух- и многоатомных галогенидах (таблицы 1.10 и 1.13) мало различаются, что противоречит ионной модели. В самом деле, если в молекулах BaF_2 , LaF_3 , HfF_4 связь была бы ионной, тогда её энергия из-за кулоновского взаимодействия должна быть в 2, 3 или 4 раза больше, чем в радикалах CaF , LaF или HfF ; в действительности же энергии моно- и полифторидов различаются лишь на $\pm 10\%$. Это обстоятельство можно объяснить двояким образом: либо в молекулах MF и MF_n атомы металлов имеют одинаковые эффективные заряды, либо энергия определяется кулоновским взаимодействием зарядов только в пределах одной связи, а заряды на других связях не оказывают существенного влияния. Выбрать альтернативу можно на основе экспериментального изучения природы химической связи, что и будет сделано в дальнейшем.

Отличие энергий последовательной диссоциации связей вызвано различием электронной строения молекул и радикалов: по мере отрыва атомов в остающемся фрагменте каждый раз происходит реорганизация электронной структуры и само различие энергий служит мерой этой реорганизации [1.136]. Следовательно, энергия реорганизации

$$E_R = D - E \quad (1.5)$$

Соответствующие значения E_R представляют интерес, главным образом, для квантовой химии и в настоящей книге рассматриваться не будут. Вместе с тем, с фактами электронной реорганизации при разрыве связей в полиатомных молекулах следует считаться и в структурной химии, т.к. на величину энергии диссоциации существенно влияет состав молекулы. Например, для разрыва связи $C-C$ требуется 814 кДж/моль, если атомы углерода связаны с водородом, и 852 кДж/моль, – если с метильной группой. Ещё больше разница в случае $H_2C=CH_2$ и $Me_2C=CMe_2$, где по данным [1.137] на разрыв двойной связи требуется 595 и 649 кДж/моль соответственно. Энергии диссоциации кратных связей в одинаковых молекулах разными авторами даются с разбросом, на порядок превышающим ошибку опыта, т.к. при использовании разных методов (измерения или расчёта) продукты диссоциации могут находиться в разных валентных состояниях.

Таким образом, в случае многоатомных молекул с разнородными лигандами энергии однопипных связей будут зависеть от состава и структуры молекул. Поэтому приведенные в табл. 1.13 значения энергий связей строго применимы только к тем молекулам, для которых они были определены, и лишь ориентировочно – к остальным соединениям с теми же связями. Влияние окружения данной связи на величину её энергии видно из табл. 1.14, составленной по данным Лероя и сотр. [1.138 - 1.142]; здесь в соответствии с терминологией авторов индексы p, s, t означают первичный, вторичный и третичный атом углерода, цифры 1 и 2 – число атомов данного типа, связанных с рассматриваемым атомом, символы элементов, указанные сверху, показывают, с каким другим элементом связан данный поливалентный атом.

Лерой показал [1.140] на примере углерода, фосфора и серы, что энергии

одинарных гомоядерных связей, вычисленные из теплот образования элементарно-органических соединений, близки к соответствующим энергиям связей тех же элементов в состоянии простых тел при учёте количества связей в их структурах: так, $E(C-C)$ равны соответственно 357 и 358 (алмаз), $E(P-P)$ 211 и 201 (P_4), $E(S-S)$ 265 и 264 (S_8) кДж/моль.

Таблица 1.14 Средние энергии связей (кДж/моль)

A-B	E(A-B)	A-B	E(A-B)	A-B	E(A-B)
Li-Be	87.4	P=S	441	$F(C-H)_t$	398
Li-B	101	P-F	483	$Cl(C-H)_p$	405
Li-C	126	P-C	331	$Cl(C-H)_s$	403
Li-N	243	O-O	192	$Cl(C-H)_t$	401
Li-O	406	S-S	266	$Br(C-H)_p$	406
Be-Be	119	P=O	643	$Br(C-H)_s$	404
Be-B	186	$Li(Be-H)$	297	$Br(C-H)_t$	405
Be-C	232	$Be^{BC}(Be-H)$	298	$I(C-H)_p$	409
Be-N	340	$CF(Be-H)_1$	299	$I(C-H)_{s,t}$	406
Be-O	488	$N(Be-H)$	302	$Li(N-H)_1$	384
Be-F	653	$O(Be-H)$	311	$Li(N-H)_2$	395
B-B	286	$Li(B-H)_1$	383	$Be(N-H)_1$	400
B-C	323	$Li(B-H)_2$	386	$Be(N-H)_2$	401
B-N	443	$Be(B-H)_1$	375	$B(N-H)_1$	395
B-O	544	$Be(B-H)_2$	378	$B(N-H)_2$	400
B-F	659	$B(B-H)_1$	382	$C(N-H)_1$	380
B-Cl	489	$B(B-H)_2$	381	$C(N-H)_2$	383
B-Br	414	$C(B-H)_1$	376	$N(N-H)_1$	373
B-I	334	$C(B-H)_2$	375	$N(N-H)_2$	378
C-C	357	$C(B-H)_3$	375	$F(N-H)_1$	380
C=C	579	$N(B-H)_1$	379	$F(N-H)_2$	390
$C\equiv C$	786	$N(B-H)_2$	386	$O(N-H)_1$	371
C-N	319	$O(B-H)_1$	378	$O(N-H)_2$	375
C=N	571	$O(B-H)_2$	374	$S(N-H)_1$	390
$C\equiv N$	872	$F(B-H)_1$	372	$S(N-H)_2$	391
C-P	271	$Li(C-H)_p$	433	$F(N-H)_1$	369
C=P	448	$Li(C-H)_s$	428	$F(N-H)_2$	370
C-O	383	$Li(C-H)_t$	426	$C(P-H)_1$	314
C=O	744	$Be(C-H)_p$	431	$C(P-H)_2$	318
C-S	301	$Be(C-H)_s$	428	$N(P-H)_1$	309
C-F	486	$Be(C-H)_t$	426	$N(P-H)_2$	311
C-Cl	359	$B(C-H)_p$	425	$P(P-H)_1$	320
C-Br	300	$B(C-H)_s$	424	$P(P-H)_2$	317
C-I	234	$B(C-H)_t$	423	$O(P-H)_1$	303

A-B	E(A-B)	A-B	E(A-B)	A-B	E(A-B)
Si-C	295	^C (C-H) _p	411	^O (P-H) ₂	305
Si-F	606	^C (C-H) _s	408	^S (P-H) ₁	310
Si-Cl	414	^C (C-H) _t	405	^S (P-H) ₂	312
Si-Br	343	^N (C-H) _p	406	^F (P-H) ₁	298
Si-I	262	^N (C-H) _s	402	^F (P-H) ₂	301
N-N	212	^N (C-H) _t	402	^{Cl} (P-H) ₁	303
N=N	515	^P (C-H) _p	413	^{Cl} (P-H) ₂	306
N N	945	^P (C-H) _s	411	^{Li} (O-H)	454
N-P	265	^P (C-H) _t	410	^{Be} (O-H)	471
N=P	450	^O (C-H) _p	401	^B (O-H)	466
N-O	223	^O (C-H) _s	399	^C (O-H)	452
N=O	541	^O (C-H) _t	397	^S (O-H)	458
N-S	224	^S (C-H) _p	409	^F (O-H)	433
N=S	413	^S (C-H) _s	407	^N (S-H)	355
P-P	211	^S (C-H) _t	404	^P (S-H)	362
P=P	360	^F (C-H) _p	399	^O (S-H)	346
P-O	358	^F (C-H) _s	398	^S (S-H)	354

Энергии одинарных ковалентных связей, вычисленные из термохимии простых тел, выписаны в табл. 1.15. Кратные связи в структурной химии традиционно рассматривают, как сумму σ - и π -связей (аргументом является двухступенчатая ионизация двойной связи). Поэтому вычитанием из экспериментальной энергии кратной связи энергии σ -связи можно получить значение для π -связи. В табл. 1.16 приведены энергии таких связей по данным [1.142-1.144] и табл. 1.10.

Большой разброс данных разных авторов обусловлен как причинами, изложенными выше, так и накоплением ошибок при получении малой величины в результате разности двух больших. Вообще, вычитание стандартной энергии σ -связи из энергии двойной связи при более короткой длине некорректно и вносит дополнительную ошибку. Поэтому представленные данные следует рассматривать как сугубо ориентировочные.

Тем не менее, можно констатировать, что энергии π -связей закономерно уменьшаются в последовательности $O > N > C > S > P > Si$, т.е. по мере уменьшения ЭО атомов. Во всех случаях, кроме O_2 и N_2 , энергии π -связей меньше, чем σ -связей, поскольку перекрывание валентных орбиталей уменьшается по мере роста кратности связей. Исключения обусловлены тем, что образование π -связей приводит к уменьшению отталкивания σ -связанных и изолированных электронных пар, которое у атомов азота и кислорода особенно сильно (см. выше). Заметим также, что энергии π -связей не обладают свойством аддитивности, т.к. их величины являются результатом взаимодействия различных факторов – изменения прочности σ -связей при сокращении межатомного расстояния, величины зарядов на атомах, межэлектронного отталкивания.

Таблица 1.15 Энергии одинарных ковалентных связей (кДж/моль)

A	E(A-A)	A	E(A-A)	A	E(A-A)
Li	110 ^a	C	357 ^d	H	436 ^a
Na	72 ^a	Si	226 ^b	F	159 ^a
K	53 ^a	Ge	188 ^b	Cl	243 ^a
Rb	49 ^a	Sn	151 ^b	Br	193 ^a
Cs	44 ^a	Pb	73 ^c	I	151 ^a
Cu	195 ^a	Ti	175 ^c	Mn	121 ^c
Ag	163 ^a	Zr	225 ^c	Tc	263 ^c
Au	221 ^a	Hf	232 ^c	Re	293 ^c
Be	119 ^d	N	211 ^d	Fe	204 ^c
Mg	102 ^c	P	211 ^d	Co	210 ^c
Ca	87 ^c	As	165 ^e	Ni	210 ^c
Sr	80 ^c	Sb	149 ^e	Ru	319 ^c
Ba	94 ^c	Bi	98 ^e	Rh	273 ^c
Zn	64 ^c	V	232 ^e	Pd	182 ^c
Cd	55 ^c	Nb	325 ^e	Os	387 ^c
Hg	33 ^c	Ta	354 ^e	Ir	326 ^c
B	286 ^d	O	192 ^d	Pt	277 ^c
Al	168 ^c	S	264 ^b	Th	224 ^c
Ga	135 ^c	Se	184 ^f	U	213 ^c
In	103 ^c	Te	168 ^f		
Tl	64 ^a	Cr	185 ^c		
Sc	161 ^c	Mo	263 ^c		
Y	181 ^c	W	341 ^c		
La	184 ^c				

a)Табл.1.10, b) [1.12], c)[1.145], d)Табл.1.14, e) [1.146], f) [1.147]

Таблица 1.16 Энергии π -связей (кДж/моль)

X	Y	[1.142]	[1.144]	[1.137]	X	Y	[1.142]	[1.137]
C	C	222	291	272	N	N	303	251
C	Si	57.5	151	159	N	P	185	184
C	N	252	338	264	N	O	317	259
C	P	177	206.5	180	N	S	189	176
C	S	220	233	218	P	P	149	142
Si	Si	36	101	105	P	O	285	222
Si	N	31	155	151	P	S	180	167
Si	P	95	124	121	O	O	306	306
Si	O	240	233.5	209	O	S	249	249
Si	S	168	182.5	209	S	S	159.5	159.5

Теоретическое вычисление энергии связи является задачей квантовой химии. Удовлетворительное количественное решение пока существует только

для лёгких элементов. Однако качественно проблема была рассмотрена ещё полвека назад Малликеном [1.148]. Обобщив результаты методов молекулярных орбиталей и валентных связей, он получил «магическую формулу»

$$E = \sum X_{ij} - \frac{1}{2} \sum Y_{kl} + \frac{1}{2} \sum K_{mn} - P + E_i \quad (1.6)$$

где $\sum X_{ij}$ – обменное взаимодействие связывающих электронов, $\sum Y_{kl}$ – отталкивание несвязывающих пар электронов, $\sum K_{mn}$ – обменное взаимодействие изолированных пар, P – энергия промотирования и E_i – ионное взаимодействие.

Поскольку обменные интегралы пропорциональны произведению волновых функций (интегралам перекрывания), а обменная энергия связывающих электронов пропорциональна их потенциалам ионизации, получаем:

$$X_{ij} = A I_{ij} S_{ij} / (1 + S_{ij}) \quad (1.7)$$

где A – эмпирический коэффициент (обычно порядка 1), I_{ij} – среднегеометрическое из потенциалов ионизации атомов i и j , и S_{ij} – интеграл перекрывания.

Учитывая, что интеграл перекрывания определяет долю облака внешнего электрона, находящегося в совместном пользовании двух атомов, из уравнения (1.7) следует, что энергия ковалентной связи всегда будет меньше $\frac{1}{2}$ потенциала ионизации, т.к. $S \leq 1$. Фактически отношение E/I для молекул A_2 с одинарными связями равняется в среднем 0.2 ± 0.1 , а для АВ равно $0.3 \div 0.6$ (увеличение энергии связи обусловлено её полярностью).

Повышение кратности связи увеличивает общую энергию диссоциации, но если пересчитать D на одну пару связывающих электронов, то получаем следующее: в ряду этан \rightarrow этилен \rightarrow ацетилен $E(C-C)$, $\frac{1}{2} E(C=C)$, $\frac{1}{3} E(C \equiv C)$ уменьшаются (табл. 1.14) в последовательности 357, 287, 258 кДж/моль, тогда как энергии σ -связей C-C в молекулах $CH_3CH_2-CH_2CH_3$, $CH_2CH=CHCH_2$, $CHC \equiv CCH$ увеличиваются в ряду 343, 444, 594 кДж/моль [1.12]. Взаимная компенсация энергий кратной и соседней с ней одинарной связи углерод-углерод обусловлена взаимодействием неизменного эффективного заряда ядра углерода с постоянным числом его внешних электронов. В дальнейшем мы неоднократно будем возвращаться к проявлению этого компенсационного эффекта.

Помимо уравнения (1.6), были предложены и другие схемы аддитивного описания энергии гетероядерной химической связи. Первым по времени, как уже было сказано, явилось уравнение Полинга [1.149, 1.150]:

$$E(M-X) = E_{cov} + E_{ion} \quad (1.8)$$

где $E_{cov} = \frac{1}{2} [E(M-M) + E(X-X)]$ и $E_{ion} = Q$ (Q – тепловой эффект реакции образования молекулы MX из молекул M_2 и X_2). Анализ энергий химических связей на основе этого выражения позволил Полингу сформулировать термодинамическую концепцию электроотрицательности (χ) атомов, согласно которой

$$\chi_M - \chi_X = Q^{1/2} \quad (1.9)$$

Концепция электроотрицательности будет подробно изложена в разделе 1.4, а пока рассмотрим другие аддитивные схемы описания энергии химической связи.

Ферейра [1.151] представил энергию связи как сумму трёх компонентов:

$$E(M-X) = (1-q) E_{cov} + q^2 E_{ion} + E_{tr} \quad (1.10)$$

где q – эффективный заряд атома и E_{tr} – энергия переноса заряда от атома M к X , равная разности потенциала ионизации M и сродства к электрону атома X .

Данная схема была видоизменена Сандерсэном [1.152] и Матча [1.153], которые в уравнении (1.10) q^2 заменили на q . Сандерсэн, кроме того, предложил при вычислении ковалентной компоненты энергии учитывать отличие длины реальной связи от суммы ковалентных радиусов, для чего среднегеометрическое из энергий связей $M-M$ и $X-X$ он умножал на отношение длин ковалентной и реальной связи [1.154-1.156].

Теоретически такой подход более корректен, чем схема Полинга, однако он требует знания эффективных зарядов и не позволяет вычислять энергии связей только из термодинамических данных. Поскольку кулоновская компонента энергии значительно превышает ковалентную, даже 50%-изменение последней влияет на конечный результат в пределах 10%. Поправка же на сокращение длины связи по сравнению с суммой ковалентных радиусов, введённая Сандерсэном, ещё больше приближает результаты его вычислений к значениям Полинга.

В заключение данного параграфа рассмотрим энергии связей в ван-дер-ваальсовых (вдв) молекулах, систематические исследования которых интенсивно осуществляются в последние 10-15 лет, что привело к установлению интересных особенностей, характерных только для данного типа взаимодействия атомов.

В табл. 1.17 приведены энергии диссоциации двухатомных молекул инертных газов ($RgRg'$) из обзора [1.157] и / или оригинальных статей, на которые даны ссылки (если имеются несколько определений энергий одинаковых связей, даны усреднённые значения без ссылки на обзор [1.157]).

Таблица 1.17 Энергии связей (Дж/моль) в молекулах инертных газов Rg_2

Rg	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	90.5 ^a	177	250	253 ^b	255
Ne	177	351	556 ^c	590 ^{bc}	601 ^c
Ar	250	556 ^c	1186 ^d	1390 ^{be}	1556 ^{cef}
Kr	253 ^b	590 ^{bc}	1390 ^{be}	1685 ^{beg}	1915 ^{cef}
Xe	255	601 ^c	1556 ^{cef}	1915 ^{cef}	2269 ^{eh}

a) Среднее из данных [1.158-1.160], b) [1.161], c) [1.162], d) [1.163], e) [1.164], f) [1.165], g) [1.166], h) [1.167]

В вдв молекулах $E(A-B) < \frac{1}{2} [E(A-A) + E(B-B)]$, причём ΔE возрастает по мере увеличения различия размеров Rg , например для HeNe, HeAr, HeKr, HeXe она составляет 44, 388, 635, 925 дж/моль.

Таблица 1.18 Энергии связей (Дж/моль) в ван-дер-ваальсовых молекулах $Rg_2 X$

Rg, X	H	F	Cl	Br	I	O	N
He		204	256 ^a			203	
Ne	228	406	473 ^a			415	
Ar	401 ^b	656	1240 ^a		1530 ^c	753	747
Kr	565 ^d	695	1610 ^a		1950 ^c	897	1010
Xe	663	782	1960 ^a	3030 ^c		1140	

a) [1.166], b) [1.163], c) [1.164], d) [1.161], e) [1.168, 1.169]

Таблица 1.19 Энергии связей (Дж/моль) в ван-дер-ваальсовых молекулах Rg.M

M, Rg	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Li		111	516 ^a	810	1220
Na		108 ^b	512	821 ^{cfg}	1252
K			501 ^{ch}	849	1280
Rb				873	
Cs			542	886	1310
Cu				4881 ^s	
Ag			952 ^{gij s}	1650 ^{i s}	3300 ⁱ
Au			1555 ^s		
Mg	172 ^d	287 ^{bd}	526 ^c		
Ca			742		
Sr			813		
Zn			1020 ^g	1260 ^g	1940 ^g
Cd	170 ^j	410 ^{bk l}	1270 ^g	1490 ^k	2240 ^{gi}
Hg	120 ⁿ	534 ^{bk l}	1620 ^{bck}	2120 ^{ko p}	3040
B		251 ^q	1060 ^{qr}	1900 ^q	
Al		169 ^t	1460 ^r	2330 ^r	3670 ^r
Ga			239 ^r	359 ^s	1560 ^r
In			873 ^r	1140 ^r	2760 ^r
Tl			371 ^r	419 ^r	466 ^r
Ni			618 ^u		

a)[1.170], b)[1.171], c)[1.172], d)[1.173], e)[1.174], f)[1.175], g)[1.176], h)[1.177], i)[1.178], j)[1.179], k)[1.180], l)[1.181], m)[1.182], n)[1.183], o)[1.184], p)[1.185], q)[1.186], r) [1.187], s) [1.188], t) [1.189], u) [1.190]

Таблица 1.20 Энергии связей (Дж/моль) в ван-дер-ваальсовых комплексах Rg.A

R, A	He	Ne	Ar	Kr	Xe	F	O
H ₂	147	275	611	705	777	397	453
Cl ₂	173 ^k	686 ^{ab}	2320 ^{abc}	2810 ^k	3425 ^k		
Br ₂		850 ^{ad}					
I ₂	215 ^a	897 ^a	2430 ^{ao}				
O ₂	246 ^e	516	1110	1530 ^l	1725 ^l		
N ₂	220 ^c	400 ^q	1010	1130	1320 ^f		
NO	203 ^m	538 ^m	1050 ^m	1315 ^m	1450 ^m		
N ₂ O		958 ⁿ	1995 ⁿ	2300 ⁿ	2550 ⁿ		
CO ₂		830 ⁿ	1778 ⁿ	2066 ⁿ	2282 ⁿ		
HF			1214 ^{op}	1590 ^g	2160 ^g		
HCl			1373 ^{op}	1840 ^g	2460 ^g		
CH ₄	198 ^{gh}	540 ^h	1380 ^h	1640	1890	753	897
C ₆ H ₆		790 ⁱ	2870 ⁱ	3880 ⁱ			

[1.191], b) [1.192], c) [1.193], d) [1.194], e) [1.195], f) [1.196], g) [1.197], h) [1.161], i) [1.198], k) [1.199], l) [1.200], m) [1.201], n) [1.202], o) [1.203], p) [1.204], q) среднее из [1.157] и [1.205]

Таблица 1.21 Энергии связей (Дж/моль) в ван-дер-ваальсовых комплексах R.M.R

R(M), R	H ₂	O ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄
H ₂	480	569			335 ^a
O ₂	569	1640 ^b	1020		1340
N ₂			1160 ^b		
NH ₃				11710 ^c	
CH ₄		1340			1620 ^{de}
Li			363		833
Cd	393 ^f				1440 ^g
Hg	440 ^f		1310 ^h	2980 ^h	2140 ^h
Al			4235 ⁱ		

a)[1.206], b) [1.207], c) [1.208], d) [1.161], e) [1.163], f) [1.181], g) [1.209].

h)[1.189], i)[1.210]

Тепловой эффект образования вdw комплексов АВ из А₂ и В₂ всегда меньше нуля [1.211-1.213]. Существуют комплексы, промежуточные между ионными и вdw соединениями, энергии которых представлены в табл. 1.22.

Таблица 1.22 Энергии связей (кДж/моль) в комплексах типа M⁺.R

M ⁺ , R	H ₂	N ₂	NH ₃	H ₂ O	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
Li								160 ^a
Na				95 ^b				117 ^a
K				75 ^a				80 ^a
Cu	64 ^c		237 ^d	157 ^b	149 ^b		176 ^e	218 ^f
Ag					89 ^b			173 ^g
Mg				119 ^b			67 ^h	
Ca		21 ⁱ						
Zn	16 ^c							
Al				104 ^b				147 ^a
Ti	42 ^j		197 ^d	154 ^b	118 ^b	70 ^b	146 ^e	258 ^f
V	43 ^j		192 ^d	147 ^b	113 ^b		124 ^e	233 ^f
Cr	32 ^c		183 ^d	129 ^b	90 ^b		95 ^e	170 ^f
Mn	8 ^c		147 ^d	119 ^b	25 ^b		91 ^e	133 ^f
Fe	69 ^j	49 ^b	184 ^d	128 ^b	131 ^b	57 ^b	145 ^e	207 ^f
Co	76 ^j		219 ^d	161 ^b	173 ^b	90 ^b	186 ^e	255 ^f
Ni	72 ^j	111 ^b	238 ^d	180 ^b	174 ^b		182 ^e	243 ^f

a)[1.215], b) [1.216], c) [1.217], d) [1.218], e) [1.219], f) [1.220], g) [1.221], h)[1.222], i) [1.223], j) [1.224]

1.3 Энергии фазовых превращений. Энергии связей в кристаллах

Конденсация газообразного вещества в жидкое состояние сопровождается выделением теплоты испарения, ΔH_v ; при переходе жидкости в твёрдое тело – теплоты плавления, ΔH_m ; при конденсации газа в кристалл – энергии сублимации, ΔH_s ; следовательно $\Delta H_s = \Delta H_v + \Delta H_m$.

Со структурной точки зрения, ΔH_m соответствует разрушению дальнего порядка, ΔH_s – разрыву химических связей в ближайшей координационной сфере в случае атомных или ионных структур или в дв. связях – в молекулярных структурах; что касается ΔH_v , то эта величина в зависимости от природы вещества близка либо к ΔH_s (атомные и ионные решётки), либо к ΔH_m (молекулярные структуры). Изложение экспериментального материала начнём с ΔH_s . В табл. 1.23 приведены ΔH_s (верхние строчки) и ΔH_m (нижние строчки) элементов из [1.2] и [1.225].

Таблица 1.23 Теплоты сублимации и плавления (He 0.083, H₂ 0.963)

Li 159.3 3.0	Be 324 7.9	B 564 50.2	C 717 117	N 7.45 ^a 0.71 ^a	O ^a 7.26 0.44	F ^a 7.13 0.51	Ne 2.08 ^b		
Na 107.5 2.6	Mg 147.1 8.5	Al 330 10.8	Si 450 50.2	P 13.1 0.66	S 46.7 1.7	Cl ^a 26.8 6.4	Ar 7.64 ^b		
K 89.0 2.3	Ca 178 8.5	Sc 378 14.1	Ti 473 14.1	V 514 21.5	Cr 397 21.0	Mn 283 12.9	Fe 416 13.8	Co 425 16.0	Ni 430 17.0
Cu 337 12.9	Zn 130 7.1	Ga 277 5.6	Ge 368 34.4	As 39.1 24.4	Se 102.2 6.7	Br ^a 40.5 10.6	Kr 10.62 ^b		
Rb 80.9 2.2	Sr 164 7.4	Y 425 11.4	Zr 609 21.0	Nb 721 30.0	Mo 658 37.2	Tc 678 33.3	Ru 651 38.6	Rh 561 26.2	Pd 377 16.7
Ag 284 11.3	Cd 112 6.2	In 243 3.3	Sn 301 7.2	Sb 264 19.8	Te 131.6 17.5	I ^a 57.1 15.5	Xe 14.72 ^b		
Cs 76.5 2.1	Ba 180 7.1	La 431 6.2	Hf 619 27.2	Ta 782 36.6	W 850 52.3	Re 774 60.4	Os 787 57.9	Ir 665 41.1	Pt 566 22.2
Au 368 12.7	Hg 61.4 2.3	Tl 182 4.1	Pb 195 4.8	Bi 210 11.1					

a) для молекул A₂, b) [1.212]

Как видно из таблицы, металлы имеют очень высокие значения ΔH_s , т.к. при их испарении твёрдое тело разрушается до атомов и, следовательно, ΔH_s тождественна энергии атомизации кристалла, неметаллы, как правило, – низкие

величины ΔH_s , т.к. у них при испарении нарушается только дальний порядок и не разрываются химические связи в молекулах.

Сравнение ΔH_s металлов с энергиями их связей в молекулярном состоянии показывает, что многочастичное взаимодействие атомов в кристаллах играет очень важную роль. Этот вопрос подробно рассмотрен в обзоре [1.226]. Для металлов 1-й группы $2\Delta H_s / E(M-M) = 3.4 \pm 0.2$ (поскольку ΔH_s относится к одному атому, а энергия диссоциации к двум, сравнивать надо $E(M-M)$ и $2\Delta H_s$). Эта величина вдвое больше константы Маделунга и в 3 ± 0.5 раза меньше координационных чисел атомов в структурах металлов. Как можно определить её?

Полуэмпирическая оценка энергий одинарных связей металлов из экспериментальных значений ΔH_s (которые определены для всех металлов) позволяет сделать это. В [1.145] предложена простая процедура, которую удобно рассмотреть на примере объёмноцентрированной решётки щелочного металла. Поскольку координационное число $N_c = 8$, а валентность $\nu = 1$ электронная пара должна осциллировать между 8 позициями, образуя одну ковалентную связь M-M, тогда как остальные 7 связей могут иметь только электростатический характер. Последний обусловлен мгновенным перескоком электронов от одного атома к другому с образованием пар M⁺M⁻. Тогда по аддитивности можно записать, что в кристаллическом металле его энергия атомизации (E_a) равна

$$E_a = C + K \quad (1.11)$$

где C – ковалентная, а K – кулоновская компоненты энергии.

Поскольку энергия ковалентной связи зависит от квадрата расстояния [1.227], а ионной – от d^{-1} , при переходе от молекулы к кристаллу компоненты C и K изменяются соответственно как $\nu(d_m/d_c)^2$ и $2k_M[(N_c - \nu)d_m/N_c d_c]$, где d_m и d_c – длины связей атомов соответственно в молекуле и кристалле, k_M – константа Маделунга, коэффициент $(N_c - \nu)/N_c$ ограничивает число электростатических взаимодействий в координационном полиэдре, цифра 2 обусловлена нахождением центра тяжести электронной пары на середине межатомного расстояния M-M и потому взаимодействие зарядов будет происходить на длине $d(M-M)/2$. Следовательно

$$E(M-M) = 2\Delta H_s : [\nu(d_m/d_c)^2 + 2k_M(d_m/d_c)(N_c - \nu)/N_c] \quad (1.12)$$

Для случая щелочного металла ($k_M = 1.763$) отношение $2\Delta H_s / E(M-M) = 3.45$, для металлов подгруппы меди ($N_c = 12$, $k_M = 1.807$) получаем 3.52, тогда как эксперимент даёт соответственно 3.20 и 3.40. Вычисленные таким способом энергии связей остальных металлов из теплот их сублимаций [1.145] приведены в табл. 1.15. Корректность этих значений можно проверить их сопоставлением с энергиями связей металлов 3-й группы в молекулах M₂ (табл. 1.10), где реализованы одинарные связи; во всех случаях, кроме лантана, совпадение расчётов с опытом вполне удовлетворительное.

Теплоты сублимации кристаллических соединений характеризуют их переход в молекулярное состояние. В табл. 1.24 приведены значения ΔH_s галогенидов ряда металлов по данным указанных выше справочников и оригинальных

статей. В табл.1.25 выписаны теплоты сублимации окислов. Сведения о ΔH_s халькогенидов весьма ограничены, т.к. очень немногие из них переходят без разложения в газовую фазу, к такому относятся:

Cs_2Te 160 [1.228], Cu_2Se 126, $CuSe$ 215 [1.229], Ag_2Se 110 [1.230], Ag_2Te [1.231], $ZnSe$ 377, $ZnTe$ [1.232], $CdSe$ 326, $CdTe$ 293 [1.233], GeS 167 [1.234], $GeTe$ 197 [1.235], SnS 220 [1.236], PbS 233 [1.237] кДж/моль.

Превышение координационного числа атомов над их валентностями в кристаллах приводит к росту полярности связи и, как следствие, – к зависимости ΔH_s от зарядов на атомах, что и было продемонстрировано Фаянсом [1.238] и затем Урусовым [1.239]. Поскольку полярность связи определяется разностью между энергиями реальной и ковалентной связи, естественно ожидать, что в случае кристаллов эта разница должна быть больше, чем у соответствующих газообразных молекул, если при их конденсации изменяется только этот параметр химической связи. Наилучшим примером для проверки высказанного положения являются щелочные галогениды, у которых при переходе кристалл \rightarrow молекула изменяется только полярность химической связи. В табл.1.26 приведены значения теплот сублимации щелочных металлов и галогенов, а также разности между ΔH_s соединения (табл.1.24), и суммой теплот сублимации соответствующих элементов. Как видно, во всех случаях реальная теплота сублимации соединения больше, чем сумма теплот сублимации его компонентов.

Таблица 1.24 Теплоты сублимации (кДж/моль) галогенидов металлов

Состав	M	F	Cl	Br	I
MX	Li	278	220	203	192
	Na	244	228	213	198
	K	238	214	215	203
	Rb	225 ^a	216 ^a	210 ^a	198 ^a
	Cs	190	193	205	193 ^b
	Cu		218	239	223
	Ag	215	219	204	220
	Au		181		
	Tl	140 ^c	135	133	141
MX ₂	Cu	261	220	142	
	Be	228	134	132 ^h	125
	Mg	385	246	224	205
	Ca	438 ^d	311	298	278
	Sr	444 ^d	348	317	292
	Ba	395	358	343	321
	Zn	266	150 ^e	144	141
	Cd	305	196	163 ^f	142 ^f
	Hg	115	79.4	83.6	89.6
	Sn	168 ^g	134 ^g	139 ^g	149 ^g
	Pb	239	186	173	167

Состав	M	F	Cl	Br	I
MX ₂	V		246	212	234
	Cr	319 ^j	285 ^k	239	269
	Mn	296 ^l	214 ^m	210 ^m	208 ^m
	Fe	271 ⁿ	204 ⁿ	208 ⁿ	194 ^o
	Co	312 ^p	218 ^k	216 ^q	192
	Ni	317 ^p	233 ^k	226 ^q	214
	Pt	264 ^r			
MX ₃	Au	364	118	52.8	
	Al	306	113	102	106
	Ga	255	72.9		103 ^v
	In	335	158 ^w	143	136 ^x
	Sc	372 ^y	310 ^u	276 ^u	233 ⁱ
	Y	453 ^y	321 ^u	293 ^u	275 ^u
	La	445 ^y	326 ^u	299 ^u	281 ^u
	U	417		307	
	Ti	247	179	176	
	V	385	212	188	
	As	46.5	54.0	66.6	95.4
	Sb	102	69.0	79.2	91.5
	Bi	201	113	112	137
	Cr	339 ^z	226	237	
	Mn	266 ⁱ			
Fe	252 ^s	141 ^t	140 ^t		
MX ₄	Ti			67.3	98.3 ^e
	Zr	240 ^a	99.2 ^r		
	Hf		99.1 ^r		120 ^б
	Ge				87.0 ^д
	Sn	146	54.4	71.8	93.5
	Th	338 ^о			215 ^к
	U	319 ^о	205 ^к	199 ^к	
W	465 ^а	200 ^а	207 ^а	218 ^а	

a)[1.240], b)[1.241], c)[1.242], d)[1.243], e)[1.244], f)[1.245], g)[1.246], h)[1.247], i)[1.248], j)[1.249], k)[1.250], l)[1.251], m)[1.252], n)[1.253], o)[1.254], p)[1.255], q)[1.256], r)[1.257], s)[1.258], t)[1.259], u)[1.260], v)[1.261], w)[1.262], x)[1.263], y)[1.264], z)[1.265], α)[1.266], β)[1.267], ϵ)[1.268], γ)[1.269], δ)[1.270], ϕ)[1.271], κ)[1.272], λ)[1.273], μ)[1.128]

Таблица 1.25 Теплоты сублимации (кДж/моль) окислов металлов

M ₂ O	Li 425	Na 385	K 304	Rb 272	Cs 187	Tl 198 ^a
MO	Cu 462	Be 742 ^a	Mg 660 ^a	Ca 679 ^a	Sr 589 ^a	Ba 420 ^a
	Zn 441 ^a	Cd 388 ^a	Hg 184 ^a	Sn 302 ^a	Pb 287 ^a	Mn 548 ^b
	Fe 520	Co 557	Ni 505	Pd 720 ^c		
M ₂ O ₃	Al 843	Ga 527	In 439	As 110	Sb 192	Bi 290
MO ₂	Zr 791 ^d	Hf 902 ^d	Si 589 ^a	Ge 472 ^a	Sn 536 ^a	Pb 282 ^a

a) [1.274], b) [1.275], c) [1.276], d) [1.277]

Таблица 1.26 Превышение теплоты сублимации (кДж/моль) щелочных галогенидов над аддитивной величиной

Металл	$\Delta H_s(M)$	F	Cl	Br	I
		3.6	13.4	20.25	28.55
Li	104.3	170.1	102.3	78.4	59.1
Na	71.5	168.9	143.1	121.2	97.7
K	62.4	172.0	138.2	132.3	112.0
Rb	56.45	165.0	146.2	133.3	113.0
Cs	54.55	131.8	125.0	130.2	109.9

Примечание: ΔH_s галогенов выписаны под символами элементов

Как уже было сказано, прочность кристаллической структуры характеризуется работой по её разрушению – теплотой плавления. В табл.1.23 приведены ΔH_m элементов, а в табл. 1.27 – такие же характеристики для неорганических соединений.

Из табл.1.23 видно, что ΔH_m элементов изменяются периодически, аналогично энергиям атомизации. Отношение $\Delta H_m / \Delta H_s$ для металлов почти постоянно и равно в среднем 3.5 %, для элементов полупроводников с пространственной решёткой (B, C, Si, Ge) это отношение в среднем втрое больше, для элементов с молекулярной структурой оно может достигать 100%. В случае кристаллических неорганических соединений с пространственной решёткой отношение $\Delta H_m / \Delta H_s$ в среднем такое же как у металлов.

Если возгонка или плавление являются фазовыми переходами первого рода с изменением структуры и агрегатного состояния, то при полиморфных превращениях кристаллов структура изменяется в пределах одного агрегатного состояния. Поэтому энтальпия таких превращений (ΔH_{tr}) заметно ниже ΔH_s и приближается к ΔH_m .

Таблица 1.27 Теплоты плавления (кДж/моль) неорганических соединений

ν_M	M	F	Cl	Br	I	O	S
I	Li	27.1	19.9	17.6	14.6	54.0	
	Na	33.4	28.2	26.1	23.6	47.4	6.7
	K	27.2	26.5	25.5	24.0	39.9	16.2
	Rb	25.8	24.4	23.3	22.0	30.8	
	Cs	21.7	20.4	23.6	25.6	25.8	
	Cu			10.2		64.8	10.9
	Ag	16.7	13.2	9.1	9.4		
	Tl	14.0	17.8	25.1	15.5	30.3 ^a	12.6
II	Cu	55.0	20.4			11.8	
	Be	4.8	8.7	9.8	21.0	85.6 ^a	
	Mg	58.7	43.1	39.3	29.0	77.3 ^a	63
	Ca	29.7	28.0 ^c	29.1 ^c	41.8	52.4 ^a	70
	Sr	28.5	17.5	10.1	19.7 ^c	69.8 ^a	63
	Ba	23.4	16.0	32.2 ^c	26.5 ^c	59.0 ^a	63
	Zn	41.8	10.0	15.5		52.3	13.4
	Cd	22.6	48.6	20.9	15.3		43.0 ^f
	Hg		19.4	17.9	18.9		26 ^b
	Sn	10.5 ^g	14.5 ^g	14.6 ^g	19.8 ^g	27.7 ^a	31.6 ^g
	Pb	14.7 ^g	21.8 ^g	16.4 ^g	23.4 ^g	25.6 ^a	19.0 ^f
	Cr	23.0	36.8	27.2	25.1		
	Mn		30.7	41.8	41.8	54.4	
	Fe	52.0	43.0	50.2	45.0	31.4	32.2
Co					50.2		
Ni				71.2	50.6	30.1	
MX ΔH_m	ZnSe	ZnTe	CdTe	HgSe	HgTe	PbTe	
	24 ^b	56 ^b	48.5 ^c	28 ^b	36 ^b	47.4 ^d	
M ₂ O ₃ ΔH_m	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Tl ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
	24.5 ^a	111 ^a	99.8 ^a	105 ^a	105 ^a	127	105
M ₂ O ₃ ΔH_m	La ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
	125	92	30.1	61.5	28.4	140	125
M ₂ S ₃ ΔH_m	B ₂ S ₃	Al ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃	Mo ₂ S ₃		
	48.5	66	65.3	37.2	130		
MO ₂ ΔH_m	SiO ₂	GeO ₂	SnO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	
	9.6 ^a	17.2 ^a	23.4 ^a	68	90	96	
	MoO ₂	WO ₂	TcO ₂	ReO ₂	PtO ₂	ThO ₂	UO ₂
	66.9	48.1	75.3	50.2	19.2	90	78

a) [1.274], b) [1.278], c) [1.279], d) [1.280], e) [1.281], f) [1.282], g) [1.246]

В табл. 1.28 приведены значения ΔH_f для ряда простых тел и соединений. Эти значения довольно сильно варьируют в зависимости от положения данной фазы на диаграмме её состояния. При прочих равных условиях теплота фазового превращения зависит от глубины структурной перестройки, что можно видеть на примере халькогенидов кадмия и свинца: при переходе сфалерит → вюрцит с сохранением тетраэдрической координации ΔH_f CdS, CdTe, PbS, PbTe равны соответственно 0.5, 2.0, 0.3, 0.35 кДж/моль, а при переходе к структуре NaCl изменение энтальпии в том же ряду равно 20.6, 16.0, 2.3, 3.0 кДж/моль [1.282]. Анализ зависимости термодинамических свойств окислов от координации катионов дан в книге Резницкого [1.283], который установил корреляционные соотношения в ряде кристаллических окислов и показал возможность предсказания энергии вещества на основе его структуры.

Таблица 1.28 Энтальпии полиморфных превращений (кДж/моль)

M	ΔH_f	MX	N_c	ΔH_f	Вещество	Превращ.	ΔH_f
Sc	4.0 ^a	KF	6→8	5.4 ^c		qu→crist	2.7 ^a
Y	5.0 ^a	KBr	6→8	0.14 ^d	SiO ₂	qu→coes	4.9 ^a
La	6.0 ^b	KI	6→8	0.66 ^d		qu→stish	49.2 ^a
Ti	6.0 ^b	RbBr	6→8	0.43 ^d	GeO ₂	ru→qu	22.0 ^a
V	7.5 ^b	RbI	6→8	0.48 ^d		ru→glass	41.2 ^a
Cr	7.3 ^b	CsF	6→8	6.3 ^c		ru→bruc	0.9 ^a
Mn	3.1 ^b	CsCl	8→6	2.9 ^e	TiO ₂	ru→anat	2.9 ^a
Fe	8.0 ^b	NH ₄ Cl	8→6	3.9	ZrO ₂	mc→rb	10.9 ⁱ
Co	0.4 ^b	AgI	4→6	6.3	Al ₂ O ₃	$\alpha \rightarrow \gamma$	18.8 ^a
C	2.1 ^m	BaCl ₂	9→8	16.9	Sb ₂ O ₃	cu→rb	13.4
C ₆₀	6.5 ⁿ	PbF ₂	9→8	1.5	Cr ₂ O ₃	$\alpha \rightarrow \gamma$	92.3 ^a
C ₇₀	3.2 ⁿ	PbO	4→3	0.5 ^a	Mn ₂ O ₃	$\alpha \rightarrow \gamma$	33.8 ^a
		ZnS	4→4	5.0 ^f	Fe ₂ O ₃	$\alpha \rightarrow \gamma$	16.7 ^a
		CdS	4→4	0.5 ^g	NaNO ₃	$\alpha \rightarrow \beta$	3.4
		HgS	4+2→4	18.0	NH ₄ NO ₃	te→cu	4.4
		SnS		6.0 ^h	AgNO ₃	II→I	3.3 ^j
		PbS	4→4	0.3 ^g	Ag ₂ SO ₄	rb→hex	18.7
		CdTe	4→4	2.0 ^g	BaCO ₃	$\alpha \rightarrow \beta$	18.8
		SnTe		0.21 ^h	MgSiO ₃	py→gar	37.0 ^k
		PbTe	4→4	0.35 ^g		py→ilmen	59.2 ^k
					MgGeO ₃	py→ilmen	7.5 ^k
					CaGeO ₃	gar→per	43.3 ^k
					CdTiO ₃	ilm→per	15.0 ^k
					Mg ₂ SiO ₄	oliv→spin	31.8 ^k
					Fe ₂ SiO ₄	oliv→spin	16.3 ^k
					Co ₂ SiO ₄	oliv→spin	9.0 ^k

Обозначения табл. 1.28. Структуры : qu – кварца, ru – рутила, bruc – брукита, anat – анатаза, py – пироклора, gar – граната, ilm – ильменита, oliv – оливина, per – перовскита, spin – шпинели, cu – кубическая, te – тетрагональная, hex – гексагональная, rb – ромбическая, mc – моноклинная; glass – стекло.

a) [1.283], b) [1.284], c) [1.285], d) [1.286], e) [1.287], f) [1.288], g) [1.282], h) [1.289], i) [1.290], j) [1.291], k) [1.292], m) [1.293], n) [1.293a]

Таким образом, изменение энтальпии кристаллических веществ при фазовых превращениях происходит – в зависимости от глубины структурных изменений (перестройка решётки, разрушение дальнего порядка или преобразование в молекулу при испарении) – в пределах от одного до сотен кДж/моль.

В заключение этого параграфа в табл. 1.29 представлены энергии связей атомов в кристаллических соединениях MX_n (E_c), равные сумме средней энергии связей в молекулах (таблицы 1.10, 1.11, 1.13) и энергии сублимации (таблицы 1.24 и 1.25), делённой на число связей в формульной единице соединения :

$$E_c = E + \Delta H_s / n \quad (1.13)$$

Энергия диссоциации связей в кристаллическом MX_n может быть вычислена и из теплоты его образования $\Delta H_f(MX_n)$ по формуле:

$$E_c(M-X) = [\Delta H_f(M) + n\Delta H_f(X) - \Delta H_f(MX_n)] / n \quad (1.14)$$

Значения энергий связей, взятые из справочников или 1-го издания книги, даются без ссылок, в остальных случаях указаны литературные источники.

Таблица 1.29 Средние энергии связей (кДж/моль) в кристаллических соединениях

v_M	M	F	Cl	Br	I	O	S	Se	Te
I	Li	855	689	622	537	578	521	472	442
	Na	763	640	580	502	452	434	391	384
	K	726	647	595	528		435	393	365
	Rb	719	644	591	517		395		
	Cs	709	641	594	530		385		
	Cu		616	552	510		516	482	466
	Ag	569	533	497	454		439	418	411
	Au		524						
	Tl	581	508	467	413	389	367	340	329
	II	Cu	514	412	329		741	668	603
Be		743	530	453	364	1182	836	717	667
Mg		710	515	451	364	998	739	662	571
Ca		777	654	544	460	1062	937	770	687
Sr		764	612	554	467	1004	913	784	691
Ba		768	639	584	514	979	917	800	711
Zn		526	395	342	276	730	614	548 ^a	465 ^b
Cd		480	372	320	264	619	551	480 ^b	401
Hg		315	266	227	190	401	369	352	314 ^b
Ge						334	715 ^c		589 ^d

v _M	M	F	Cl	Br	I	O	S	Se	Te
II	Sn	551	447	384	326	831	685	619 ^e	568 ^f
	Pb	507	397	348	293	669	573	515 ^e	467 ^f
	V		610	551					
	As					312 ^u	481 ^u	389 ^u	352 ^u
	Cr	666	529	459	383		824 ^g		
	Mn	636	504	447	382	917	775	663	611
	Fe	621	498	447	370	926	797 ^h	707	656
	Co	633	486	433	364	937	805 ^h	721	
	Ni	616	486	429	359	882	798	728	702
	Pt		462	429	415				
III	Sc	748	568	502	422	1137	919	789	704
	Y	778	582	514	429	1167	951		
	La	769	603	547	454	1134	972	822	765
	U	761		516			918		
	Al	690	460	380	319	1027	738	632	541
	Ga	560	379	340	279	794	631	542	489
	In	555	374	333	270	718	554	491	438
	Ti	690	505	439		1068			
	V		487	432		998			
	As	454	325	274	226		320	275 ^u	257
	Sb	471	336	290	222		314	267	248
	Bi	447	317	252	216		290	246	229
	Cr	589	411	378	307	891	651	558 ⁱ	
	Mo	602	473	424	363		848 ^g		
	W	672 ^j	525 ^j	465 ^j	396 ^j				
	Mn	524				758 ^k			
Fe	548	392	339						
IV	Ti	609		383	321	933	715	650	556
	Zr	710	518	454	379	1096	866	737	663 ^l
	Hf				385				
	Si	585	410		266	930	610	522	
	Ge	426				725	526 ^g	454 ^e	348
	Sn	445	330	279	233	689	505	438 ^e	
	Pb					484			
	Th	752	568	503	423	1161 ^m	890		
	U	694	510	446	369	1057 ^m	808		
	Mo	531	407	355		873	742 ^g	659 ^g	586 ^g
	W	595 ^j	454 ^j	393 ^j	323 ^j	971 ^j	826 ^g	743 ⁿ	709

MX	Sc	Y	La	B	Al	Ga	In	Th	U
N	1290	1197	1205	1299 ^o	1113	860	683	1148 ^p	1299 ^p
P	1062 ^q	1051	1050	984	827	697	630		
As	945	1043	1039		745	667	606 ^t		
Sb	774 ^s	911 ^s	913 ^s		652 ^t	587	542		
C	1335 ^p							1435 ^p	

a) [1.294], b) [1.295], c) [1.296], d) [1.297], e) [1.298], f) [1.299], g) [1.300], h) [1.301], i) [1.302], j) [1.75], k) [1.303], l) [1.304], m) [1.305], n) [1.306], o) [1.307], p) [1.308], q) [1.309], r) [1.310], s) [1.311], t) [1.312], u) [1.313]

1.4 Энергетические электроотрицательности

Как уже было сказано, Полинг использовал энергии связей для определения величин электроотрицательностей (ЭО) атомов, характеризующих их способность к притяжению валентных электронов.

Однако само понятие ЭО появилось в химии значительно раньше. Впервые оно было применено Берцелиусом в 1811 г. для классификации элементов, в 1858 г. ЭО и валентности атомов использовал Канницаро для характеристики элементов, в 1903 г. Штарк предложил определять ЭО атома по энергиям его ионизации и сродства к электрону, наконец, Льюис (1916) в теории ковалентной связи рассматривал полярность как смещение центра тяжести валентного электронного облака в сторону одного из атомов – именно он в данной связи является электроотрицательным. Отсюда следует, что этот параметр отражает способность атома притягивать электроны от связанных с ним атомов (Инголд, 1929). В этом ряду блестящих имён Полингу принадлежит честь создания первой количественной шкалы ЭО, основанной на термохимических данных.

Поскольку в уравнении (1.9) фигурирует только разность ЭО (χ), то для получения абсолютных значений необходимо постулировать значение χ одного элемента. Таковым Полинг избрал водород, для которого вначале принял $\chi = 0$, а затем в 1939 г. в первом издании книги «Природа химической связи» приписал водороду $\chi = 2.05$, чтобы избежать отрицательных значений χ для большинства металлов. Уравнение (1.9) можно переписать в форме:

$$\Delta\chi_{MX} = \chi_M - \chi_X = c \Delta E_{MX}^{1/2} \quad (1.15)$$

где $c = 0.208$ или 0.102 , если энергии выражены в килокалориях или в килоджоулях, и

$$\Delta E(MX) = E(M-X) - \frac{1}{2} [E(M-M) + E(X-X)] \quad (1.16)$$

Уравнение (1.15), очевидно, имеет смысл лишь при условии $\Delta E(MX) > 0$. Действительно, для большинства исследованных веществ это справедливо, но у гидридов щелочных металлов $\Delta E(MX) < 0$. Причина заключается в том, что молекула водорода имеет самую прочную σ -связь, а молекулы гидридов – самые слабые гетероядерные связи. Для преодоления этого недостатка Полинг предложил изменить способ вычисления ковалентной энергии, заменить $E_{cov}(M-X) = \frac{1}{2} [E(M-X) + E(X-X)]$ на $E'_{cov}(M-X) = [E(M-M) - E(X-X)]^{1/2}$, что по чисто

математическим причинам понижает величину энергии ковалентной связи и приводит к $\Delta E(MX) > 0$. Приняв $c = 0.089$ для E_{cov} , можно получить практически такие же значения ЭО для всех элементов, как и при «средне-арифметическом» расчёте энергии ковалентной связи.

Работа Полинга стимулировали появление множества исследований, в которых уточнялась и расширялась экспериментальная база данных, определялись ЭО элементов в различных валентных состояниях. История вопроса изложена в обзорах [1.314-1.317], здесь же отметим лишь исследования Гайсинского [1.318], Полинга [1.150], Оллреда [1.319], Лероя и сотр. [1.138-1.142], Очтерского и др. [1.320], которые сыграли наибольшую роль в развитии термохимического метода.

Вместе с тем, основная идея Полинга – зависимость энергии связи только от её полярности – требует корректировки. Очевидно, что энергия связи в небольшой степени зависит и от её длины. Отсутствие последнего параметра в уравнении (1.15) оправдано малой полярностью связей, к которым оно применялось, что эквивалентно предположению о равенстве длин ковалентной и малополярной связей. В качестве критерия применимости уравнения (1.15) Оллред [1.319] принял $\Delta\chi \leq 1.8$. Однако этот критерий не обоснован и любое расширение базы данных с привлечением энергий связей неизвестной полярности может изменить не только абсолютные величины ЭО элементов, но и их относительное расположение [1.75, 1.140]. Для устранения указанного недостатка Ионов и сотр. [1.321] изменили саму структуру уравнения (1.15), чтобы использовать одновременно термодинамические и геометрические характеристик атомов.

Благодаря гениальной интуиции Полинга и многочисленным подтверждениям его величин другими физическими методами сформировавшаяся система ЭО в целом оказалась вполне корректной. Поэтому учёт геометрического фактора химической связи целесообразно провести в виде поправки к уравнению (1.15), не изменяя его основы. В работе [1.322] предложено вычислять термохимические ЭО из энергий связей любой полярности, т.е. придать расчётному уравнению универсальный характер.

Поскольку уравнение Полинга правильно отражает основное содержание понятия «энергия полярной связи», влияние остальных факторов было учтено с весом на порядок меньшим основного параметра. Очевидно, что увеличение длины связи при прочих равных условиях приводит к увеличению её полярности, т.к. уменьшается перекрывание валентных орбиталей. В том же направлении действует и увеличение размера «катиона» по сравнению с «анионом». Напротив, увеличение валентности уменьшает полярность связи, как об этом свидетельствует вся совокупность физико-химических свойств соединений.

Поэтому в уравнении (1.15) константа a (для энергий в кДж) была заменена на близкий по величине варьируемый параметр α :

$$\alpha = 0.1 + 0.015 (N^* + d - v) \quad (1.17)$$

где N^* – отношение эффективных главных квантовых чисел атомов металла и неметалла (N^*_M / N^*_X), d – длина связи, v – валентность металла. Указанным методом по свойствам молекулярных галогенидов рассчитаны ЭО большинства

элементов [1.322], которые (дополненные и скорректированные значениями Полинга, Оллреда и Лероя) представлены в табл. 1.30.

Табл. 1.30 Термохимические электроотрицательности (верхние строчки для молекул, нижние – для кристаллов); $H \ 2. \ 2$

Li 1.0 0.7	Be 1.5 1.2	B 2.0 1.4	C 2.55	N 2.71	O 3.2	F 3.7			
Na 0.9 0.6	Mg 1.3 1.05	Al 1.6 1.35	Si 1.95	P 2.15	S 2.6	Cl 3.2			
K 0.8 0.45	Ca 1.0 0.8	Sc 1.35 1.1	Ti 1.7 ^a 1.55	V 1.8 ^b	Cr 1.9 ^c 1.25 ^f	Mn 1.9 ^d 1.2 ^f	Fe 1.7 ^e 1.45 ^f	Co 1.7 ^f 1.5 ^f	Ni 1.8 ^f 1.6 ^f
Cu 1.7 ^g 1.1	Zn 1.6 1.35	Ga 1.75 1.5	Ge 2.0	As 2.1	Se 2.5	Br 3.0			
Rb 0.75 0.4	Sr 0.95 0.75	Y 1.25 1.05	Zr 1.6 ^h 1.4	Nb 1.6	Mo 2.2 ⁱ	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2
Ag 1.8 1.3	Cd 1.7 1.45	In 1.7 1.6	Sn 2.0 ^j	Sb 2.0	Te 2.2	I 2.65			
Cs 0.7 0.4	Ba 0.9 0.7	La 1.1 1.0	Hf 1.5 ^k	Ta 1.5	W 2.2 ^l	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2
Au 2.4 1.8	Hg 2.0 1.8	Tl 1.3 ^m 1.1 ^o	Pb 2.1 ⁿ	Bi 2.0	Th ¹ 1.5 1.4	U ¹ 1.6 1.3			

a) $v=4$, для $v=2$ $\chi = 1.5$; b) $v=3$, для $v=2$ $\chi = 1.6$; c) $v=3$, для $v=2$ $\chi = 1.6$, для $v=4$ $\chi = 2.2$; d) $v=3$, для $v=2$ $\chi = 1.5$; e) $v=2$, для $v=3$ $\chi = 2.0$; f) $v=2$; g) $v=1$, для $v=2$ $\chi = 2.0$; h) $v=4$, для $v=2$ $\chi = 1.4$; i) $v=4$, для $v=2$ $\chi = 2.0$; j) $v=4$, для $v=2$ $\chi = 1.6$; k) $v=4$, для $v=2$ $\chi = 1.3$; l) $v=4$; m) $v=1$, для $v=3$ $\chi = 1.8$; n) $v=4$, для $v=2$ $\chi = 1.7$; o) $v=1$

Завершая изложение термохимических ЭО атомов, укажем на особый случай фтора, кислорода и азота, у которых наблюдаются аномально низкие значения энергий одинарных ковалентных связей сравнительно с их аналогами – молекулами более тяжёлых элементов тех же подгрупп (см. стр. 19 и табл. 1.15). Политцер [1.323] связал данный факт с пониженным значением сродства к электрону этих атомов (см. табл. 1.4), обусловленным энергетической невыгодностью большой плотности отрицательных зарядов на атомах малых размеров (электронная дестабилизация). Заниженное значение энергий связей F–F, O–O и

N-N приводит к повышению значений ΔE (MF), ΔE (MO), ΔE (MN) и соответственно – к повышению величин ЭО фтора, кислорода и азота. Впервые на это обратили внимание Быков и Добротин [1.324] при вычислениях ЭО фтора. В нашей работе [1.325] были подсчитаны энергии электронной дестабилизации для большой группы соединений и уточнены ЭО фтора, кислорода и азота: $\chi_F = 3.7$, $\chi_O = 3.2$, $\chi_N = 2.7$.

Важный шаг в развитии термохимического метода сделал Файнман [1.326], который обобщил уравнение (1.16) на случай радикалов (R):

$$\Delta E (MR) = E (M-R) - \frac{1}{2}[E (M-M) + E (R-R)] \quad (1.18)$$

Это уравнение использовалось впоследствии [1.327-1.331] для вычислений ЭО радикалов разного состава, усреднённые значения которых даны в табл.1.31.

Таблица 1.31 Термохимические электроотрицательности радикалов

R	χ	R	χ	R	χ	R	χ
CH ₃	2.6	NH ₂	3.1	SCH ₃	2.6	[HCO ₃]	3.4
CF ₃	2.9	NF ₂	3.2	OCH ₃	3.4	[HPO ₄]	3.4
SiF ₃	2.0	NCS	3.2	OC ₆ H ₅	3.5	[NO ₃]	3.7
CCH	2.8	NNN	3.3	OH	3.5	[SO ₄]	3.7
CHO	2.9	NC	3.3				
		NO ₂	3.5				

Как видно из таблицы, наличие кратных связей в радикалах сказывается на ЭО. Однако здесь необходимо сделать одно замечание. Значения энергий одинарных ковалентных связей, приведенные в табл. 1.15, показывают закономерное изменение в пределах каждой подгруппы периодической системы в соответствии с ЭО атомов. Поэтому, поделив энергии гомоядерных связей любых элементов подгруппы на таковые для головных элементов каждого столбца, после извлечения квадратного корня из этого отношения и умножения его на ЭО самого лёгкого элемента подгруппы получаем почти классическую систему термохимических ЭО (при условии, что будет учтена электронная дестабилизация в случае F, O и N, т.е. к значениям экспериментальных энергий связей прибавлено соответственно 220, 170 и 150 кДж/моль). Отсюда появляется возможность путём сопоставления энергий σ - и π -связей решить вопрос о влиянии кратности на величины ЭО атомов.

Данная задача была специально рассмотрена в книге [1.314], где отмечено уменьшение термохимической ЭО углерода в направлении π -связи и увеличение – в направлении σ -связи. В статье [1.332] приведены аналогичные расчёты для других атомов, образующих кратные связи. Процедура расчёта заключается в вычислении разницы $\Delta E = \frac{1}{2} E(A=A) - E(A-A)$, корень квадратный из которой приравнивается $\Delta\chi$ по уравнению (1.16). Воспользовавшись данными табл. 1.16, получаем, что в направлении двойных связей ЭО углерода и кремния уменьшаются на 0.42 и 0.49, фосфора и серы на 0.28 и 0.37, а в случае кислорода и азота двойные связи увеличивают ЭО на 0.43 и 0.34 соответственно.

В случае тройной связи углерода одна треть энергии составляет 262 кДж/моль (см.табл. 1.14), что на 95 кДж меньше энергии одинарной связи и следовательно ЭО такого атома на 0.50 меньше стандартного значения χ_C . Энергия связи N \equiv N в расчёте на одну пару электронов равна 315 кДж/моль (табл.1.14), что на 103 кДж больше энергии диссоциации N-N связи, и следовательно ЭО азота при образовании тройной связи увеличивается на 0.52.

Энергии разрыва одинарных связей C-C в молекулах R₁C-CR₁, R₂C-CR₂ и R₃C-CR₃, где R₁ – этильный, R₂ – этиленовый и R₃ – ацетиленовый радикалы, соответственно равны 343, 444 и 594 кДж/моль [1.12]. Отсюда повышение ЭО атома углерода в σ -связях против двойной и тройной связей будет соответственно равно 0.51 и 0.81.

Таким образом, образование кратных связей приводит к следующим значениям ЭО атомов:

$$\begin{array}{cccccc} (C=) & 2.2 & (Si=) & 1.4 & (P=) & 1.8 & (S=) & 2.2 & (N=) & 3.1 & (O=) & 3.6 \\ (C\equiv) & 2.1 & & & (P\equiv) & 1.7 & & & (N\equiv) & 3.3 & & \end{array}$$

В направлении же, противоположном кратной связи, ЭО атома углерода повышается до 3.1 в случае тригональной σ -связи и до 3.4 в случае дигональной σ -связи.

Поскольку изменение кратности связей с кристаллохимической точки зрения означает изменение координационного числа, естественно рассмотреть с этих позиций влияние на ЭО превращения молекулярной структуры в кристаллическую решётку. Как уже было сказано в предыдущем параграфе, с позиций термодинамики глубина структурной перестройки при переходе газ \rightarrow кристалл определяется теплотой сублимации. Поэтому естественно, что для вычислений кристаллических ЭО (χ^*) были использованы величины ΔH_s [1.333]:

$$\Delta\chi^* = a (\Delta E + \Delta H_s)^{1/2} \quad (1.19)$$

где ΔH_s^1 – теплота сублимации вещества, приведенная к одной валентности. Предполагая аддитивный характер теплоты сублимации и учитывая, что молекулярная структура большинства неметаллов при переходе из газообразного в твёрдое состояние сохраняется, а у металлов такой же переход сопровождается коренным изменением структуры, весь эффект кристаллизации отнесён на счёт ЭО металлов.

Вообще говоря, последнее заключение вытекает и из простых кристаллохимических соображений. При переходе к твёрдому состоянию в атомах неметаллов все внешние электроны становятся равноценными для химических связей в координационном полиэдре. Это означает вовлечение в химическое взаимодействие новых электронов, что увеличивает усреднённый потенциал ионизации, а значит и повышает энергию связи согласно уравнению (1.7). Вместе с тем, при увеличении координации атома несколько увеличивается длина связи и соответственно уменьшается перекрывание волновых функций, а следовательно и энергия связи. Таким образом, при переходе газ \rightarrow кристалл в случае неметаллов происходит взаимная компенсация в изменениях энергий связей, а у металлов – только ослабление связей в результате увеличения межатомных расстояний, т.к. число их внешних электронов, участвующих в связи в молекуле и кристалле

одинаково. Соответственно ЭО неметаллов в кристаллических соединениях больше или равна таковой в молекулах, а в случае металлов – заведомо меньше.

В работе [1.334] при вычислениях кристаллических ЭО сопоставлялись энергии атомизации соединений МХ с энергиями связей М–М и Х–Х в твёрдом состоянии, причём в последнем случае вносились поправки на изменение межатомных расстояний при переходе от простых тел при нормальных термодинамических условиях к кристаллической структуре исследуемых соединений.

Наконец, в [1.335] данный способ вычислений энергий связей М–М и Х–Х для кристаллического состояния был дополнен процедурой, изложенной в работе [1.322] для молекулярных веществ, видоизменённой применительно к твёрдому телу, а именно в каноническом уравнении Полинга вместо константы a применялся близкий по величине варьируемый параметр

$$\beta = 0.1 + 0.015 (N^* + d - v) / k_M \quad (1.20)$$

который отличается от параметра α в уравнении (1.17) только константой Мадделунга, учитывающей влияние кристаллического поля. Использование энергий и длин связей в кристаллах в уравнениях (1.20) и (1.16) позволяет определить $\Delta\chi^*$, и при неизменных ЭО атомов-неметаллов – вычислить χ^* металлов [1.335].

Полученные таким методом кристаллические ЭО металлов из данных для различных соединений хорошо согласуются друг с другом и со всей совокупностью известных физико-химических свойств твёрдых тел. Поэтому именно эти значения χ^* приведены в табл. 1.30 в качестве рекомендованных значений.

В литературе опубликованы и другие системы ЭО, полученные с использованием термодинамических или структурных характеристик кристаллов; к таковым относятся величины, предложенные Виллардом и Тэрди [1.336] и Ионовым и Севастьяновым [1.337]. В большинстве случаев эти значения близки к термодинамическим кристаллическим ЭО, приведенным в табл. 1.30.

Сразу после выхода статьи Полинга [1.149] появилось исследование Малликена [1.338], в котором был предложен новый подход к определению электроотрицательности элементов. Из квантово-химических соображений следует, что ЭО можно вычислить по уравнению

$$\chi = \frac{1}{2} (IP_v + EA_v) \quad (1.21)$$

где IP_v и EA_v – первый потенциал ионизации и сродство к электрону атома в валентном состоянии. Связь малликеновских и полинговских ЭО даётся соотношением:

$$\chi_M = k\chi_P \quad (1.22)$$

где k – константа, равная по данным разных авторов 3 ± 0.2 . В нашей статье [1.333] предложено уравнение:

$$\chi_P = 0.4 (\chi_M - 0.5) \quad (1.23)$$

которое даёт хорошие результаты.

Наиболее интересным в методе Малликена является возможность вычисления значений ЭО для различных валентных состояний. Малликен показал [1.339], что поскольку энергия ионизации ns -электронов больше, чем np -электронов, рост s -характера в ряду $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ повышает ЭО атома в полном соответствии с приведенными выше результатами термодинамического метода.

В работах Притчарда и Скиннера [1.340-1.343] на основе спектроскопических данных были рассчитаны ЭО атомов для различных валентных состояний в согласии с термодинамическими значениями, что позволило, комбинируя методы Полинга и Малликена, определять степень гибридизации связей в соединениях переходных металлов. В наших работах [1.344, 1.314] из экспериментальных значений потенциалов ионизации были вычислены ЭО углерода для дигональной и тригональной гибридизации ($\chi_{sp^3} = 2.3$, $\chi_{sp^2} = 2.6$, $\chi_{sp} = 2.0$, $\chi_{di} = 2.8$) также в согласии с термодинамическими данными.

Существенный прогресс в теории вопроса был достигнут Ицковским и Маргрэйвом [1.345], которые показали, что в пределах одной оболочки энергия ионизации является функцией заряда (числа электронов):

$$E(q) = \alpha q + \beta q^2 + \gamma q^3 + \dots \quad (1.24)$$

где α , β , γ – коэффициенты. Ограничившись первыми двумя членами, авторы получили для водородоподобного атома:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_{q=1} = \frac{1}{2} (IP_v + EA_v) \quad (1.25)$$

Таким образом, предположение, что ЭО есть производная энергии по заряду приводит к формуле Малликена.

В серии статей Хинзи и Джаффе [1.346-1.348] ЭО рассматривалась как способность атома к притяжению электронов на определённой орбитали и потому был введён термин «орбитальная электроотрицательность» (одновременно такое же название в 1962 г. предложили Пилчер и Скиннер [1.343]). Эти авторы провели вычисления орбитальных ЭО ряда элементов для σ - и π -связей и получили для углерода значения, близкие к данным термодинамического метода: $\chi_{\sigma} = 2.48$, $\chi_{\sigma sp} = 2.75$, $\chi_{\pi} = 1.68$, $\chi_{\sigma di} = 3.29$, $\chi_{\pi di} = 1.69$. Полученные для азота и кислорода аналогичные результаты противоречат приведенным выше термодинамическим данным, поскольку в методе Малликена не учитывается межэлектронное взаимодействие, которое в случае этих атомов играет особую важную роль.

Дальнейшим развитием квантово-химического подхода явились исследования в рамках теории функционала электронной плотности [1.349], согласно которой ЭО есть отрицательный химический потенциал (μ):

$$\chi = -\mu = -(\partial E / \partial N)_u \quad (1.26)$$

где E – энергия основного состояния как функции числа электронов (N), а u – потенциал, действующий на систему.

Электронный химический потенциал обладает таким же свойством выравнивания как и макроскопический (термодинамический) потенциал: электроны перетекают из области с высоким потенциалом (μ_1) в область низкого потенциала (μ_2), при этом μ_1 уменьшается, а μ_2 – растёт и процесс продолжается до полного их выравнивания. В теории функционала уравнение Малликена получается при допущении, что энергия системы является квадратичной функцией числа электронов [1.350]. Обзор работ на эту тему приведен в сборнике [1.351], в котором даны статьи всех основных исследователей данного направления.

Мы не будем останавливаться на других теоретических работах, т.к. настоящая книга посвящена экспериментальным аспектам структурной химии вообще и концепции электроотрицательности в частности, и укажем лишь на

последний обзор Бергмана и Хинзи [1.352] по квантово-химическому вычислению электроотрицательности из энергий ионизации электронов, где приведена система ЭО элементов, воспроизведённая в табл. 1.32 (верхние строчки).

Таблица 1.32 Ионизационные электроотрицательности элементов; Н 2.2

Li 0.91 0.90	Be 1.45 1.45	B 1.88 1.90	C 2.45 2.37	N 2.93 2.85	O 3.61 3.31	F 4.14 3.78			
Na 0.86 0.88	Mg 1.21 1.31	Al 1.62 1.64	Si 2.12 2.06	P 2.46 2.32	S 2.64 2.65	Cl 3.05 2.98			
K 0.73 0.81	Ca 1.02 1.17	Sc 1.4 1.49	Ti 1.5 1.34 ^b 1.86 ^d	V 1.6 1.70 ^c 2.04 ^d 2.22 ^e	Cr 1.7 1.40 ^b 1.74 ^c 2.08 ^d 2.58 ^f	Mn 1.6 1.38 ^b 1.77 ^c 2.11 ^d 2.93 ^g	Fe 1.8 1.40 ^b 1.73 ^c	Co 1.9 1.43 ^b 1.79 ^c	Ni 1.9 1.45 ^b 1.82 ^c
Cu 1.41 1.41 ^a 1.90 ^d	Zn 1.5 1.66	Ga 1.77 1.87	Ge 2.14 2.13	As 2.25 1.80 ^c 2.41 ^c	Se 2.46 2.67	Br 2.83 2.95			
Rb 0.71 0.80	Sr 0.96 1.13	Y 1.2 1.40	Zr 1.3 1.34 ^b 1.71 ^d	Nb 1.5 1.64 ^c 2.18 ^d	Mo 2.2 2.04 ^d 2.51 ^f	Tc 2.3 2.03 ^d	Ru 2.3 1.42 ^b 2.07 ^d	Rh 2.3 1.46 ^b 2.09 ^d	Pd 2.2 1.52 ^b 2.17 ^d
Ag 1.4 1.47	Cd 1.4 1.66	In 1.63 1.84	Sn 2.12 1.41 ^b 2.06 ^d	Sb 2.15 1.72 ^c 2.30 ^e	Te 2.29 2.52	I 2.57 2.77			
Cs 0.8 0.77	Ba 0.9 1.07	La 1.1 1.35	Hf 1.3 1.41 ^b 1.73 ^d	Ta 1.4 1.64 ^c 2.10 ^e	W 2.3 1.91 ^d 2.36 ^f	Re 2.2 1.94 ^d 2.62 ^g	Os 2.2 1.46 ^b 1.94 ^b	Ir 2.2 1.48 ^b 1.96 ^d	Pt 2.3 1.52 ^b 2.01 ^d
Au 2.5 1.66 ^a 2.60 ^c	Hg 2.0 1.79	Tl 2.0 1.09 ^a 1.92 ^c	Pb 2.3 1.44 ^b 2.11 ^d	Bi 2.0 1.71 ^c 2.31 ^e					

Валентности: a) $v=1$, b) $v=2$, c) $v=3$, d) $v=4$, e) $v=5$, f) $v=6$, g) $v=7$

Чисто эмпирический подход к использованию потенциалов ионизации и родства к электрону для вычислений ЭО атомов описан в статье [1.353]:

$$\chi = 0.255 IP - 0.16 EA - 0.318 \quad (1.27)$$

где коэффициенты подобраны, исходя из ЭО по Полингу.

Аллен [1.354] вычислил «спектроскопические ЭО» по формуле:

$$\chi = (m\epsilon_p + n\epsilon_s) / (m + n) \quad (1.28)$$

где m и n – число p - и s -электронов на внешней оболочке, $\epsilon_{p,s}$ – энергии ионизации p,s -электронов, определённые из атомных спектров. Согласно Аллену ЭО свободных атомов должна быть 3-й координатой элементов в периодической системе, а химическая связь в молекулах и кристаллах есть результат последующих взаимодействий атомов. В [1.355] описана связь между спектроскопическими ЭО и силой кислот Льюиса (S_a), определённой из соотношения $S_a = v / N_c$, где v – валентность и N_c – среднее координационное число элемента в его соединениях с кислородом.

Все приведенные выше способы вычисления ЭО нормировались по термохимической шкале Полинга. Вместе с тем, размерности термохимических и ионизационных ЭО разные – $E^{1/2}$ и E соответственно. Причина различия заключается в том, что в методе Полинга используются средние энергии связей, а в методе Малликена – первые потенциалы ионизации. Это означает, что в первом случае все валентные электроны центрального атома признаются равноценными, во втором – выделенным оказывается лишь один электрон.

Для корректного сопоставления результатов применения термохимического и ионизационного методов энергию валентных электронов в последнем нужно характеризовать не первым, а средним потенциалом ионизации (см. стр. 15). Использование же средних потенциалов ионизации для вычислений ЭО приводит к формуле [1.50]:

$$\chi = k(IP^*)^{1/2} \quad (1.29)$$

где $k = 0.39$. Существенно, что уравнение (1.29) позволяет прямо определять ЭО элементов в различных степенях окисления путём усреднения соответствующего числа последовательных потенциалов ионизации. Однако, необходимо учесть, что в случае элементов b -подгрупп в химической связи могут принять участие d -электроны с предыдущей оболочки. Для этого коэффициент k следует умножить на корректировочный множитель $(1 + 0.1 n^* / N_g)$, где n^* – эффективное главное квантовое число предыдущего слоя, содержащего d -электроны, и N_g – номер группы. Численные значения ЭО, полученные этим методом (с корректировочным множителем) по данным табл. 1.1, приведены в нижних строчках табл. 1.32. Как можно видеть, согласие результатов сложных квантово-химических расчётов и простейших вычислений по формуле (1.29) очень хорошее.

Сравнение ионизационных и термохимических значений ЭО элементов показывает, что наиболее сильное отличие наблюдается для Cu, Ag, Au и несколько меньшее – для Zn, Cd и Hg. Причина в том, что у этих элементов нет чистых одно- или двухвалентного состояний, т.к. в их химических связях принимают участие d -электроны из предыдущего слоя. Сопоставлением термохимической ЭО меди и расчётов χ для s - и d -электронов в работе [1.342] было найдено 23% участие $(n-1)d$ -электронов меди в связях Cu–X.

После выхода статьи [1.50] были опубликованы работы, в которых для перевода полинговских (χ_p) в малликеновские (χ_M) ЭО также предлагалось уравнивать их размерности:

$$\chi_p = (-\mu)^{1/2} [1.356] \quad (1.30)$$

$$\chi_P = 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37 \quad [1.357] \quad (1.31)$$

Однако в этих формулах использовались χ_M или μ , вычисленные из первых потенциалов ионизации, и потому уравнения (1.30) и (1.31) отличаются от (1.22) только математическим способом уменьшения величины χ_M .

Потенциалы ионизации применялись также для определения ЭО групп атомов – радикалов, усреднённые значения которых даны ниже.

Таблица 1.33 Ионизационные электроотрицательности радикалов

R	χ	R	χ	R	χ	R	χ
CF ₃	3.4	NF ₂	3.7	OF	4.1	[ClO ₄]	4.9
CCl ₃	2.9	NCl ₂	3.2	OCl	3.7	[ClO ₃]	4.8
CBr ₃	2.6	NH ₂	2.7	OH	3.3	[SO ₄]	4.6
Cl ₃	2.5	NO ₂	4.0	SH	2.3	[PO ₄]	4.4
CH ₃	2.3	NO	3.8	SCN	2.9	[CO ₃]	4.3
CHCH ₂	2.5	NC	3.7	SeH	2.2		
CCH	3.1	NCS	3.5	TeH	2.1		
CO	3.7						
CN	3.8						

Для вычислений кристаллических ЭО целесообразно использовать энергию отрыва электрона от массивного образца металла – работу выхода электрона (Φ), которую можно считать потенциалом ионизации твёрдого тела. Именно к этому значению стремятся потенциалы ионизации атомов по мере их соединения в увеличивающиеся ансамбли (кластеры). Так, Вуд [1.358] экспериментально установил зависимость потенциала ионизации кластера (IP_c) от работы выхода:

$$IP_c = \Phi + a / R_c \quad (1.32)$$

где a – константа, характерная для данного металла, и R_c – радиус кластера.

В дальнейшем уравнение Вуда было подтверждено и уточнено на примере различных металлов, причём обнаружилась периодическая зависимость ионизационных характеристик кластеров от их объёмов [1.359 -1.364a]: максимумы на кривых $IP_c = f(n)$, где n – число атомов в кластере, соответствуют наиболее плотным упаковкам атомов (тетраэдр → октаэдр → кубооктаэдр → додекаэдр → икосаэдр [1.365]) и определённым числам валентных электронов в оболочке кластера. Установленная закономерность соответствует не только металлам, но и таким элементам как углерод [1.366], германий [1.367, 1.367a], олово [1.367a], селен [1.368] и мышьяк [1.25], а также металлоорганическим кластерам [1.368a]. Таким образом, переход от изолированных атомов к бесконечно большому ансамблю, составляющему твёрдое тело, сопровождается понижением потенциала ионизации до работы выхода электрона. Отсюда также следует, что кристаллические ЭО должны быть меньше молекулярных значений.

Первые попытки использовать работу выхода для определения ЭО были сделаны Стивенсоном [1.369] и Трасатти [1.370]. В первом издании этой книги

было показано, что наилучшее согласие с кристаллическими термодинамическими ЭО одновалентных металлов получается при использовании следующего расчётного уравнения:

$$\chi^* = 0.4 \Phi - 0.5 \quad (1.33)$$

Таблица 1.34 Работа выхода (эВ, верхние строчки) и кристаллические электроотрицательности (нижние строчки)

Li 2.9 0.66	Be 4.98 1.06	B 4.45 1.39	C 5.0 1.58						
Na 2.75 0.64	Mg 3.66 0.91	Al 4.28 1.39	Si 4.85 1.59						
K 2.30 0.59	Ca 2.87 0.80	Sc 3.5 1.09	Ti 4.33 1.48	V 4.3 1.77	Cr 4.5 1.14 ^b 1.42 ^c	Mn 4.1 1.02 ^a 1.31 ^c	Fe ^b 4.5	Co ^b 5.0	Ni ^b 5.15 1.19
Cu 4.65 1.09 ^a 1.47 ^b	Zn 4.33 1.13	Ga 4.2 1.56	Ge 5.0 1.69	As 3.75 1.49	Se 5.9 1.85				
Rb 2.16 0.58	Sr 2.59 0.76	Y 3.1 0.99	Zr 4.05 1.34	Nb 4.3 1.74	Mo 4.6 1.64 ^d	Tc 4.9 1.68 ^d	Ru 4.7 1.4	Rh 5.0 1.5	Pd 5.1 1.5
Ag 4.26 1.10	Cd 4.22 1.14	In 4.12 1.55	Sn 4.42 1.60	Sb 4.55 1.67	Te 4.95 1.5				
Cs 2.14 0.57	Ba 2.7 0.77	La 3.5 1.07	Hf 3.9 1.31	Ta 4.25 1.58	W 4.55 1.46 ^d	Re 4.96 1.55 ^d	Os ^d 4.8	Ir ^d 5.3	Pt ^d 5.65 1.60
Au 5.1 1.23 ^a 1.93 ^c	Hg 4.49 1.17	Tl 3.84 0.86 ^a 1.52 ^c	Pb 4.25 1.60	Bi 4.22 1.76	Th 3.4 1.17 ^d	U 3.63 1.22 ^d			

a) $v = 1$, b) $v = 2$, c) $v = 3$, d) $v = 4$

Более корректным (учитывая универсальный характер уравнения (1.2)) представляется умножение χ , полученной по формуле (1.29), на $(\Phi / IP_1)^{1/2}$. Результаты таких вычислений χ^* вместе со значениями работы выхода [1.2] даны в табл. 1.34. Следует сказать, что для вычислений теплот образования интерметаллических соединений достаточно просто отождествить значения χ^* и Φ [1.371, 1.372].

Методом Малликена можно вычислять не только ЭО атомов, но и ионов. Для этого в уравнении (1.21) потенциалы ионизации и сродство к электрону

должны соответствовать не нейтральному атому, а иону. Тогда для вычисления ЭО однозарядного катиона вместо 1-го потенциала ионизации надо брать 2-й, а вместо сродства к электрону 1-й потенциал ионизации; для вычисления ЭО аниона вместо 1-го потенциала соответственно – сродство к электрону, а вместо первого EA – сродство ко 2-му электрону. Результаты таких вычислений по данным [1.332, 1.373] приведены в табл. 1.35.

Таблица 1.35 Ионизационные электроотрицательности атомов с зарядами ± 1

A^+	χ	A^+	χ	A^+	χ	A^-	χ
Li	16.7	B	6.2	N	7.8	F	-0.1
Na	10.6	Al	4.6	P	5.2	Cl	0.2
K	7.2	Ga	5.0	As	4.9	Br	0.2
Rb	6.2	In	4.6	Sb	4.3	I	0.2
Cs	5.7	Tl	5.0	Bi	4.2		
Cu	5.2	Sc	3.2	V	3.6		
Ag	5.4	Y	3.1	Nb	3.6		
Au	5.5	La	2.8	Ta	4.2		
Be	4.7	C	6.3	O	9.5		
Mg	3.9	Si	4.2	S	6.5		
Ca	3.0	Ge	4.1	Se	6.0		
Sr	2.8	Sn	3.8	Te	5.3		
Ba	2.5	Pb	3.8	F	10.3		
Zn	4.7	Ti	3.4	Cl	7.2		
Cd	4.4	Zr	3.3	Br	6.5		
Hg	5.0	Hf	3.8	I	5.7		

Интересно сравнить эти данные с мнением Братча [1.374], что при заряде +1 электроотрицательность атома удваивается, а при -1 становится нулевой. В случае катионов реальное увеличение ЭО оказалось в несколько раз или даже на порядок больше, а в отношении анионов предсказание Братча оправдалось.

1.5 Энергии кристаллических решёток

В разделе 1.3 рассматривались энергии разрыва связей, молекул или кристаллических неорганических соединений на электронейтральные атомы. В принципе, возможна диссоциация этих образований и на противоположно заряженные ионы; практическое значение имеют данные для кристаллов, которые носят название энергии кристаллической решётки (U). Экспериментально U может быть определена из термохимического цикла Габера-Борна:

$$U_{298} = \Delta H_{298} + \Sigma \Delta H_{298}(M) + \Sigma \Delta H_{298}(X) + \Sigma IP(M) + \Sigma EA(X) \quad (1.34)$$

где ΔH_{298} – теплота образования кристаллического соединения M_kX_l из элементов при стандартных условиях, $\Sigma \Delta H_{298}(M)$ и $\Sigma \Delta H_{298}(X)$ – сумма теплот образования k газообразных атомов M и l атомов X из элементов при стандартных термо-

динамических условиях, $\Sigma IP(M)$ – сумма потенциалов ионизации атомов M и $\Sigma EA(X)$ – суммарное сродство к электрону атомов X .

Все величины, входящие в уравнение (1.34), в принципе, определяются на опыте. Однако, поскольку анионов с зарядом -2 и тем более -3 в природе не существует (их $EA < 0$), экспериментальное определение U оксидов, халькогенидов, нитридов и т.п. невозможно, и опытным путём можно получить только энергии кристаллических решёток галогенидов металлов. Из сказанного следует, что U соединений с поливалентными анионами могут быть вычислены только теоретически; история вопроса и библиография работ до 90-х годов дана в обзорных статьях [1.375, 1.376]. Однако по мере того как выяснялось, что неорганические вещества не имеют чисто ионных связей, интерес к понятию и величинам энергий кристаллических решёток стал угасать. Поэтому мы очень кратко остановимся на основных этапах развития этой главы кристаллохимии.

Очевидно, что в ионном соединении должно иметь место кулоновское притяжение противоположно заряженных ионов с энергией A и отталкивание одноимённых ионов с энергией B . Следовательно, энергию решётки можно представить в виде разности:

$$U = A - B \quad (1.35)$$

Если первый член не вызывает сомнений при расчётах, т.к.

$$A = K_M N_a e^2 / d \quad (1.36)$$

где K_M – константа Маделунга, зависящая от типа структуры, стехиометрии соединения и зарядов ионов, N_a – число Авогадро и d – межионное расстояние, то второй член наиболее труден для адекватного описания и может быть оценён лишь приближённо.

Очевидно, что силы отталкивания будут быстро возрастать по мере сближения ионов и перекрывания их замкнутых электронных оболочек. Строгий расчёт такого взаимодействия применительно к лёгким атомам возможен только методами квантовой механики, в остальных случаях гораздо перспективнее эмпирические оценки из данных по сжимаемости (σ) кристаллов, которая по определению является второй производной энергии решётки: $\sigma = \partial^2 U / \partial d^2$.

Существуют несколько вариантов представления B в виде функции межионного расстояния: ad^{-n} (Борн и Ланде, 1918); $be^{-d/\rho}$ (Борн и Майер, 1932); $c + fd^{-n}$ (Пракаш и Такур, 1969); $gd^{-k} e^{-m(n-1)}$ (Вудкок, 1974); $hd^{-n} e^{-d/\lambda}$ (Йадав, 1983). Первое выражение плохо отражает ситуацию на близких расстояниях, во втором – потенциал оказывается конечным при $d = 0$, что неверно, в третьем – произволен выбор коэффициентов, четвёртое соотношение неоднородно по размерностям своих компонентов, что физически некорректно. Последнее выражение правильно отражает крайние условия и даёт среднюю ошибку в вычислениях энергии решёток ~2% [1.377]. Однако различие в точности вычислений между всеми вариантами принципиальное и поэтому в кристаллохимии обычно используют классические выражения по Борну:

$$U_{B-L} = -\frac{K_M z^2}{d} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad U_{B-M} = -\frac{K_M z^2}{d} \left(1 - \frac{\rho}{d}\right) \quad (1.37)$$

Борновский коэффициент отталкивания n зависит от типа электронной оболочки и равен 5 для He-типа, 7 для Ne, 9 для Ag и Cu^+ , 10 для Kг и Ag^+ , 12 для Xe и Au^+ ; для соединения MX n вычисляется как среднеарифметическое из $n(\text{M}^+)$ и $n(\text{X}^-)$. Коэффициент p является более постоянным и равным в среднем 0.35 ± 0.05 . Поэтому последнее выражение чаще используется в расчётах. Поскольку n в среднем равно 9, а длина связи – около 3 Å, энергия отталкивания составляет примерно 10% от энергии кристаллической решётки.

В [1.378] предложено учитывать ван-дер-ваальсовы (вдв) силы путём включения третьего члена в (1.35):

$$E_{\text{вдв}} = (T_{\text{cat}} + T_{\text{an}}) / (r_{\text{cat}} + r_{\text{an}})^6 \quad (1.38)$$

где T характеризует вдв притяжение катиона и аниона. Важность учёта этого фактора показана в [1.379] на примере NaCl и AgCl, имеющих одинаковую структуру и длины связей: энергия вдв взаимодействия в AgCl (из-за большей поляризуемости) в 6 раз превышает такую в NaCl.

Таблица 1.36 Константы Маделунга

MX	K_M	MX_2	K_M	MX_n	K_M	M_nO_m	K_M
HgI	1.277	HgCl ₂	3.958	AlBr ₃	7.196	Cu ₂ O	4.442
HgBr	1.290	BeCl ₂	4.086	BCl ₃	7.357	SiO ₂	
HgCl	1.311	PdCl ₂	4.109	BI ₃	7.391	β-кварц	17.61
TlF	1.318	ZnCl ₂	4.268	AuCl ₃	7.471	α-кварц	17.68
HgF	1.340	TiCl ₂	4.347	SbBr ₃	7.644	тридимит	18.07
CuCl	1.638	CdCl ₂	4.489	BiI ₃	7.669	TiO ₂	
NaCl	1.748	CrCl ₂	4.500	MoCl ₃	7.673	брукит	18.29
CsCl	1.763	CrF ₂	4.540	AuF ₃	7.954	анатаз	19.06
ZnO	5.994	CuF ₂	4.560	SbF ₃	7.985	рутил	19.08
PbO	6.028	FeF ₂	4.624	AsI ₃	8.002	SnO ₂	19.22
BeO	6.368	SrBr ₂	4.624	FeCl ₃	8.299	PbO ₂	19.26
ZnS	6.552	CaCl ₂	4.731	AlCl ₃	8.303	ZrO ₂	20.16
CuO	6.591	PbCl ₂	4.754	YCl ₃	8.312	MoO ₂	18.27
MgO	6.990	NiF ₂	4.756	VF ₃	8.728	Al ₂ O ₃	24.24
		ZnF ₂	4.765	FeF ₃	8.926	Y ₂ O ₃	25.07
		MnF ₂	4.766	YF ₃	9.276	V ₂ O ₅	44.32
		MgF ₂	4.780	LaF ₃	9.335		
		CoF ₂	4.788	BiF ₃	9.824		
		α-PbF ₂	4.807	SnI ₄	12.36		
		CaF ₂	5.039	UCl ₄	13.01		
				ThBr ₄	13.03		
				ThCl ₄	13.09		
				PbF ₄	13.24		
				SnF ₄	13.52		
				SiF ₄	14.32		
				ZrF ₄	14.36		

Константы Маделунга имеют самостоятельное значение и часто используются в различных физико-химических расчётах. Значения K_M по данным [1.380 -1.382] для кратчайших расстояний в наиболее распространённых структурных типах приведены в табл.1.36.

Из таблицы видно, что K_M варьирует в очень широких пределах (1.28 ÷ 44.3). Строгий теоретический расчёт этих констант представляет сложную математическую задачу, т.к для получения точного результата необходимо учитывать вклад десятков тысяч ионов (см.[1.383-1.385]). Это обстоятельство стимулировало поиск более экономных методов вычисления K_M . Наиболее удачным оказался подход Капустинского [1.386], установившего связь K_M с числом (m) и валентностью (Z) ионов, входящих в формульную единицу соединения:

$$K_M = 2 k_M / mZ_M Z_X \quad (1.39)$$

где k_M – новая (приведенная) константа Маделунга. Новая константа изменяется в значительно меньше, чем K_M (см.табл.1.37); среднее значения $k_M = 1.55 \pm 10\%$

Отличие k_M от единицы обусловлено кристаллическим полем, которое энергетически характеризуется теплотой сублимации твёрдого тела. Так, в случае галогенидов одновалентных металлов отношение энергий связей в кристаллическом и молекулярном состоянии равно именно этой величине (1.55).

Эту константу по предложению Темплтона [1.240] можно оценить по формуле:

$$k_M = 1.89 - 1/N_c \quad (1.40)$$

Таблица 1.37 Приведенные константы Маделунга

Стр.тип	k_M	Стр.тип	k_M	Стр.тип	k_M
AlBr ₃	1.199	BeCl ₂	1.362	MnF ₂ , TiO ₂	1.589
BCl ₃	1.226	SiF ₄	1.432	PbF ₂ , SnO ₂	1.602
SnI ₄	1.236	CdI ₂	1.455	CuCl, ZnS	1.638
AuCl ₃	1.245	SiO ₂	1.467	Y ₂ O ₃	1.672
V ₂ O ₅	1.266	Cu ₂ O	1.481	CaF ₂ , ZrO ₂	1.680
HgI	1.277	CrCl ₂	1.500	NiAs	1.733
TlF	1.318	BN	1.528	NaCl, MgO	1.748
AsI ₃	1.334	BeO	1.560	CsCl	1.763

Капустинский предложил приближённо вычислять энергии кристаллических решёток по формуле с одинаковым для всех структур $k_M = 1.745$ и длинам связей, равным сумме ионных радиусов (для $N_c = 6$). Объединив все постоянные множители в одну константу, он получил следующее расчётное уравнение:

$$U = 256 m Z_M Z_X / (r_M + r_X) \quad (1.41)$$

Позднее эта формула была видоизменена на базе уравнения Борна-Майера [1.387]:

$$U = 287 m Z_M Z_X [1 - 0.345 / (r_M + r_X)] / (r_M + r_X) \quad (1.42)$$

Метод Капустинского применим не только к бинарным, но и к комплексным соединениям, причём, минимизируя расхождение расчётов с опытом, можно определить т.н. термохимические радиусы комплексных ионов. Эти радиусы, согласно Капустинскому, соответствуют гипотетическим сферическим ионам, изоэнергетически замещающим реальные ионы в кристаллической решётке. Очень подробно данная задача обсуждена в монографии Яцимирского [1.388], позднее эти вопросы исследовались Дженкинсом с сотр. [1.389-1.391].

Интересное направление в теории кристаллической решётки принадлежит Хоппе [1.392]. Он представил константу Маделунга в аддитивной форме, например, $K_M(\text{NaCl}) = K_M^*(\text{Na}^+) + K_M^*(\text{Cl}^-)$, $K_M(\text{Cu}_2\text{O}) = 2 K_M^*(\text{Cu}^+) + K_M^*(\text{O}^{2-})$. Зная зависимость констант Маделунга от координационных чисел, по аддитивности можно получить весь набор их значений от молекулярных структур до кристаллов различной стехиометрии и строения.

1.6 Энергии зон в кристаллах

Поскольку структура неорганических кристаллов представляет собой, как правило, бесконечные атомные цепи, сетки или каркасы, переход от энергетических свойств атома к твёрдому телу определяется взаимодействием всех структурных единиц кристалла. В результате такого взаимодействия первоначальный атомный уровень расщепляется на компоненты, пропорционально числу взаимодействующих атомов, а также уширяется вследствие возмущения соседними атомами, с итоговым преобразованием узкой энергетической линии атома в достаточно широкую зону непрерывных значений энергий в кристалле.

Наряду с качественным отличием энергетического спектра атома от кристалла имеется и определённое соответствие в свойствах структурной единицы и континуума: в атоме есть разрешённые орбиты и есть области, где пребывание электрона запрещено; в кристалле также имеются зоны разрешённых состояний, разделённые энергетическими зазорами, где запрещено пребывание электронов (запрещённые зоны, E_g). Если в атоме за химическую связь ответственны, главным образом, внешние электроны, то в кристалле такую же роль играет валентная зона. Если при ионизации атома электрон уходит за пределы внешней оболочки (можно сказать – на бесконечность), то в случае кристалла аналогичный процесс заключается в переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости.

Таблица 1.38 Ширина запрещённой зоны (эВ) в соединениях типа MX

M	F	Cl	Br	I	M	O	S	Se	Te
Li	12.5	9.4	7.9	6.1	Cu	1.9 ^a			
Na	11.0	8.9	7.4	5.9	Be	10.6 ^b	5.5	4.2	2.8
K	10.8	8.7	7.4	6.2	Mg	7.7 ^c	6.0	5.7 ^d	4.2
Rb	10.3	8.3	7.4	6.1	Ca	6.8 ^{cc}	5.6	5.0 ^d	4.1
Cs	9.9	8.2	7.3	6.2	Sr	5.7	5.0	4.7 ^d	3.7
Cu		3.2	2.9	2.95	Ba	4.3 ^c	3.9	3.6	3.4
Ag	2.8	3.6	3.05	2.8	Zn	3.5 ^{bc}	3.6	2.6	2.3 ^f
Tl		3.4	3.0	2.8	Cd	2.3	2.4 ^{bg}	1.8	1.5

M	N	P	As	Sb	Hg	2.8 ^h	2.0	0.4	0.1
Sc	2.6	1.1	0.7		Sn		1.05 ^g	0.9 ⁱ	0.3
Y	1.5 ^m	1.35 ^m		1.0 ^m	Pb	2.8	0.4	0.3	0.2
La		1.45 ⁿ			Mn	3.8 ^{cj}	2.8	2.5	1.3
B	6.2 ^{op}	2.1 ^q	1.4 ^q		Fe	2.4 ^k			
Al	6.0	3.1	2.2	1.6	Co	3.0 ^k	0.95 ^l		
Ga	3.5	2.2	1.4	0.7	Ni	4.0 ^{ck}	0.5	0.3	0.2
In	1.9 ^r	1.3	0.4	0.2					

a)[1.393], b)[1.394], c)[1.395], d)[1.396], e)[1.397], f)[1.398], g)[1.399], h)[1.400], i)[1.401], j)[1.402], k)[1.403], l)[1.404], m)[1.405], n)[1.406], o)[1.407], p)[1.408], q)[1.409], r)[1.410]

Таблица 1.39 Ширина запрещённой зоны (эВ) соединений типа MX₂

M	F	Cl	Br	I	M	O	S	Se	Te
Mg	14.5 ^a	9.2	8.2		Ti	3.2	2.0	1.6	1.0
Ca	12.5 ^b	6.9		6.0	Zr	5.2 ^c	2.1 ^d		
Sr	11.0 ^b	7.5			Hf	5.6	1.9 ^{de}	1.1 ^d	0.4 ^e
Ba	9.5 ^b	7.0			Si	9.0		1.7	1.0
Zn				4.5	Ge	5.4	3.4	2.5	1.2
Cd	8.7 ^f	5.7	4.5	3.5	Sn	3.65 ^g	2.05 ^h	1.0 ^h	
Hg		4.4	3.6	3.5 ⁱ	Pb	1.6	1.0		
Sn		3.9	3.4	2.4	Mo		1.9	1.5	0.9
Pb		4.0	3.3	2.3 ^j	W		1.8	1.4	0.1
Mn	10.2	8.3 ^m	7.7 ^m	5.2 ^m	Re		1.5 ^k	1.35 ^k	
Fe		8.3 ^m	7.4 ^m	6.0 ^m	Ru		1.4 ^k	0.9 ^k	
Co		8.3 ^m	7.4 ^m	6.0 ^m	U	5.5 ⁿ			
Ni	8.8	8.4 ^m	7.5 ^m	6.0 ^m					

a)[1.411], b)[1.412], c)[1.413], d)[1.414], e)[1.415], f)[1.416], g)[1.417], h)[1.401], i)[1.418], j)[1.419], k)[1.420], l)[1.421], m)[1.403], n)[1.395]

С позиций классической зонной теории, у металлов отсутствует запрещённая зона, а у диэлектриков $E_g > 0$. Последние, в свою очередь, разделяются на две подгруппы: на собственно диэлектрики, у которых $E_g \geq 4$ эВ и полупроводники, у которых $0 < E_g < 4$ эВ. Поскольку E_g характеризует энергию, требуемую для перевода диэлектрика в проводящее (металлическое) состояние, эта величина широко используется для различных физико-химических задач и корреляций. В таблицах 1.38-1.40 приведены наиболее надёжные экспериментальные данные, взятые из первого издания книги или более поздних работ, на которые в этом случае даются литературные ссылки.

Таблица 1.40 Ширина запрещённой зоны (эВ) соединений типа M_nX_m

M_2X_3	E_g	M_2X_3	E_g	M_nX_m	E_g	M_nX_m	E_g
Sc ₂ O ₃	6.0 ^a	In ₂ Te ₃	1.2 ^a	Fe ₂ O ₃	2.3 ^c	CrBr ₃	8.0 ^α
Sc ₂ S ₃	2.8	Tl ₂ O ₃	2.2	Fe ₂ Se ₃	1.2 ⁱ	ZrS ₃	2.5 ^β
Y ₂ O ₃	5.6	Tl ₂ Te ₃	0.7 ^б	Li ₃ N	2.2 ^m	ZrSe ₃	1.85 ^β
La ₂ O ₃	5.4	As ₂ O ₃	4.5	Li ₂ O	8.0 ⁿ	HfS ₃	2.85 ^β
La ₂ S ₃	2.8	As ₂ S ₃	2.35 ^h	Cu ₂ O	2.3 ^o	HfSe ₃	2.15 ^β
La ₂ Se ₃	2.3 ^b	As ₂ Se ₃	1.7	Cu ₂ S	1.6 ^p	MoO ₃	3.8 ^γ
La ₂ Te ₃	1.4	As ₂ Te ₃	0.8	Cu ₂ Se	1.3 ^q	WO ₃	3.1 ^δ
Al ₂ O ₃	9.5 ^c	Sb ₂ O ₃	3.3	Cu ₂ Te	0.65 ^r	UO ₃	2.3 ^e
Al ₂ S ₃	4.1	Sb ₂ S ₃	1.75 ^h	Ag ₂ S	0.9 ^а	TeO ₂	3.8 ^γ
Al ₂ Se ₃	3.1	Sb ₂ Se ₃	1.2	TlS	1.2 ⁱ	MnS ₄	3.7 ^z
Al ₂ Te ₃	2.4	Sb ₂ Te ₃	0.2 ⁱ	GeS	1.6 ^t	MnSe ₄	3.3 ^z
Ga ₂ O ₃	4.5	Bi ₂ O ₃	2.9 ^k	SiC	3.1 ^u	MnTe ₄	3.2 ^z
Ga ₂ S ₃	3.2	Bi ₂ S ₃	1.6 ^h	GaSe	2.0 ^v	NbCl ₅	2.7 ^φ
Ga ₂ Se ₃	1.75 ^d	Bi ₂ Se ₃	0.6 ^k	LaF ₃	9.7 ^w	NbBr ₅	2.0 ^φ
Ga ₂ Te ₃	1.2 ^e	Bi ₂ Te ₃	0.2 ^k	GaF ₃	9.8 ^x	NbI ₅	1.0 ^φ
In ₂ O ₃	3.75 ^a	Cr ₂ O ₃	1.6	InF ₃	8.2 ^y	V ₂ O ₅	2.5 ^λ
In ₂ S ₃	2.0	Cr ₂ S ₃	0.9	SbI ₃	2.3 ^z	Nb ₂ O ₅	3.4 ^γ
In ₂ Se ₃	1.5 ^f	Cr ₂ Se ₃	0.1	CrCl ₃	9.5 ^α	Ta ₂ O ₅	4.0 ^γ

a) [1.422], б) [1.423], в) [1.395], д) [1.424], e) [1.425], f) [1.426], г) [1.427], h) [1.428], и) [1.429], k) [1.430], l) [1.431], m) [1.432], n) [1.433], o) [1.434], p) [1.435], q) [1.436], r) [1.437], s) [1.399], t) [1.438], u) [1.439], v) [1.440], w) [1.413], x) [1.441], y) [1.442], z) [1.429], α) [1.443], β) [1.444], γ) [1.445], δ) [1.446], ε) [1.447], χ) [1.448], φ) [1.449], λ) [1.450]

Теоретические расчёты зонной структуры кристаллов составляют предмет физики твёрдого тела и здесь рассматриваться не будут. Вместе с тем, для большинства задач физической химии и материаловедения вполне достаточным оказывается структурно-химический подход к оценке E_g , основанный на характеристиках химической связи в кристаллических веществах.

Разработка структурно-химического подхода начата Велкнером [1.451], который указал на зависимость E_g от энергии химической связи. В [1.452] это утверждение было оформлено аналитически:

$$E_g(MX) = a [E(M-X) - b] \quad (1.43)$$

Аналогичное уравнение было предложено позднее в [1.453, 1.454].

Поскольку разность ЭО соединяющихся атомов определяется энергией их связи, должна существовать и зависимость между E_g и $\Delta\chi$. Впервые на симбатность E_g и $\Delta\chi$ в химических соединениях указали Музер и Пирсон [1.455], современная трактовка такой зависимости дана в работе Даффи [1.456]. Последний заметил, что валентная зона соединения определяется, главным образом,

орбиталями неметаллов, а зона проводимости – металлов, поэтому E_g , характеризующая переход электрона из первой зоны во вторую, должна коррелировать со свойствами атомов. Даффи предложил для кристаллических бинарных соединений соотношение:

$$E_g = a \Delta\chi \quad (1.44)$$

Поскольку энергия связи зависит не только от полярности, но и от размеров атомов, Музер и Пирсон [1.457] в развитии своей идеи установили зависимость $E_g(MX)$ от $\Delta\chi(MX)$ и главного квантового числа $\bar{n} = (n_M + n_X) / 2$, характеризующего размер: увеличение $\Delta\chi$ приводит к росту E_g , увеличение \bar{n} – к его уменьшению из-за ослабления связи валентных электронов с ядром атома. Этот результат авторы представили в виде графической зависимости E_g как функции $\Delta\chi$ и \bar{n} . Обзор ранних исследований на эту тему дан в книге Пирсона [1.458].

Макино [1.459] предложил соотношение, в котором в аналитической форме отражено влияние обоих факторов:

$$E_g = 13.57 (\Delta\chi / \bar{n})^{1/2} - 2.75 \quad (1.45)$$

Эта формула удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для бинарных кристаллических веществ.

Следующий шаг сделал Вилларс [1.460], который предложил использовать трёхмерную карту, координатами которой являются $\Delta\chi$, \bar{n} и электронная плотность атомов. Эта работа завершает в структурной химии главу, начатую исследованиями Музера и Пирсона, и открывает новую страницу (см. также [1.461]).

Сам факт графического изображения эмпирических зависимостей свидетельствует о трудности аналитического описания явления из-за многочисленности факторов, влияющих на электронную структуру кристаллов, и отсутствии общей теории ширины запрещённой зоны. Задачу можно упростить, разбив её на два этапа: на первом – представить E_g соединения как сумму E_g его компонентов, а на втором – вводить коррективы в аддитивное значение, чтобы учесть отклонение реальной связи от чисто ковалентного состояния, характерного для индивидуальных компонентов.

Пионерская работа здесь принадлежит Хоогге [1.462], который дал простейшую формулу (см. также [1.463]):

$$E_g(MX) = E_g(M) + E_g(X) \quad (1.46)$$

Автор настоящей книги дополнил уравнение (1.46) параметрами, учитывающими ионность и металличность связи [1.464]:

$$E_g(MX) = E_g(M) + E_g(X) + a\Delta\chi_{MX} - b\bar{n} \quad (1.47)$$

В дальнейшем характеристики ионности и металличности были уточнены [1.465], но общий вид уравнения (1.47) остался прежним.

В связи с развитием аддитивного подхода актуальным стало определение E_g элементов. Экспериментально измерены энергии запрещённой зоны бора, элементов 4b-6b подгрупп и йода, причём все они подчиняются уравнению:

$$E_g = kIP / n + l \quad (1.48)$$

где IP – потенциал ионизации, n – главное квантовое число, k и l – константы, характеризующие строение вещества (для металлов $k = 0.8$, для ковалентных тел с каркасной структурой $k = 1.2$, для молекул $k = 1.6$; $l = 1.7$ для всех веществ).

Зависимость ширины запрещённой зоны неметаллов от их электронного строения противоречит общепринятой точки зрения, что $E_g = 0$ для всех металлов независимо от их электронной и атомной структуры. Перекрывание валентной зоны и зоны проводимости металлов можно считать отрицательной величиной E_g . Тогда изменение знака E_g вещества будет коррелировать с изменением знака электропроводности: у диэлектриков с температурой она растёт, у металлов – падает. Заметим, что отрицательная ширина запрещённой зоны экспериментально обнаружена у HgTe. Именно такие значения $E_g < 0$ даёт формула (1.48) применительно к металлам. В табл.1.41 приведены все полученные к настоящему времени экспериментальные и расчётные [1.465] значения ширины запрещённой зоны элементов.

Таблица 1.41 Аддитивные значения ширины запрещённой зоны (эВ) элементов

Li 0.4	Be 0.8	B 1.3	C 5.5	N 7.0	O 6.5	F 10			
Na -0.3	Mg +0.3	Al -0.1	Si +1.2	P 2.6	S 2.6	Cl 5.2			
K -0.8	Ca -0.5	Sc -0.4	Ti -0.3	V -0.3	Cr -0.3	Mn -0.2	Fe -0.1	Co -0.1	Ni -0.1
Cu -0.2	Zn +0.2	Ga -0.5	Ge +0.7	As +1.2	Se +1.8				
Rb -1.0	Sr -0.8	Y -0.7	Zr -0.6	Nb -0.6	Mo -0.6	Tc -0.5	Ru -0.5	Rh -0.5	Pd -0.4
Ag -0.5	Cd -0.3	In -0.8	Sn +0.1	Sb +0.1	Te +0.35				
Cs -1.2	Ba -1.0	La -0.9	Hf -0.8	Ta -0.7	W -0.6	Re -0.6	Os -0.5	Ir -0.5	Pt -0.5
Au -0.5	Hg -0.3	Tl -0.9	Pb 0.7	Bi -0.2	Po 0	At +0.7			

Наряду с описанным подходом с начала 60-х годов начало развиваться другое направление, также основанное на аддитивном представлении энергии зон. Так, Сюше [1.466] предложил по аналогии с энергией химической связи вычислять E_g соединения из ковалентного (E_{gc}) и ионного (E_{gi}) членов:

$$E_g = E_{gc} + E_{gi} \quad (1.49)$$

где E_{gc} определяется природой элементов, а E_{gi} – разностью их ЭО.

Филлипс [1.467] из квантово-химических соображений также пришёл к аддитивному представлению ширины запрещённой зоны:

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \quad (1.50)$$

где E_h – ковалентная компонента, определяемая атомным радиусом элемента, и C – кулоновская часть, определяемая разностью ЭО.

Несмотря на успехи в интерпретации E_g , достигнутые Филлипсом, универсальной зависимости E_g от $\Delta\chi$, размеров атомов и энергий их связей не существует: при одинаковом изменении анионной части для разных катионов можно получить прямо противоположные изменения E_g (табл. 1.38-1.40). Удовлетворительного согласия с опытом удаётся достигнуть только при учёте полярности и металличности связи, а также участия внутренних d-электронов в валентном взаимодействии, о чём пойдёт речь дальше.

В заключение этого раздела остановимся ещё на одной группе работ, посвящённых вычислению энергий зон в кристаллических соединениях. Незеркот [1.468] отметил аналогию между переходом электронов от атома M к X при образовании соединения и электронной проводимостью в твёрдом теле. Тогда ЭО атома может служить мерой этого процесса. Взяв за основу определение ЭО по Малликену и предположив, что $\chi_{MX} = (\chi_M\chi_X)^{1/2}$, он получил следующее выражение для энергии Ферми как функции ЭО атомов по Полингу:

$$E_{MX}^F = 2.86 (\chi_M\chi_X)^{1/2} \quad (1.51)$$

Поскольку работа выхода электрона

$$\Phi = E^F + E_g / 2 \quad (1.52)$$

то с помощью ЭО и значений E_g можно вычислять работу выхода электронов для элементов и соединений. Проведенные Незеркотом расчёты показали, что опытные и вычисленные величины Φ согласуются в пределах 3.5%. Для чистых металлов, принимая $E_g = 0$, из уравнений (1.51) и (1.52) следует, что $\chi = 0.35 \Phi$, т.е. практически получается формула (1.33).

Предложение Незеркота вычислять ЭО соединения как среднее геометрическое из атомных ЭО тождественно основному постулату теории Сандерсэна (которая будет рассмотрена в следующей главе) и поэтому естественно было использовать метод Сандерсэна в полном объёме для вычислений Φ ряда металлов и соединений [1.469]. Результаты выполненных расчётов хорошо согласуются с опытом: так, для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 расчётные и опытные значения Φ составляют соответственно 11.52 и 11.96, 10.95 и 10.96, 10.48 и 10.69 эВ. Впоследствии для аналогичных вычислений были использованы ЭО по Малликену [1.470]. Несмотря на очевидные успехи излагаемого подхода (его итоги подведены в [1.471]), следует заметить, что хорошие результаты были достигнуты на таких объектах, где превалировал только один – полярный – тип связи и не надо было учитывать металличность.

Подводя общий итог рассмотрению энергетики вещества, подчеркнём, что образование молекул и кристаллов сопровождается выделением энергии в пределах десятков процентов от потенциалов ионизации составляющих их атомов; при этом сами потенциалы ионизации молекул и кристаллов понижаются примерно в тех же пределах. Полиморфные превращения кристаллов сопровождаются изменением энергии порядка одного процента от теплоты атомизации, а полная потеря дальнего порядка в структуре (плавление тела) лишь второе

превышает эту величину. Отсюда следует, что главная роль в определении энергетики вещества и его физико-химического поведения принадлежит свойствам и ближайшему порядку атомов. С этих позиций и будет рассмотрено геометрическое строение вещества в следующей главе.

Литература

- 1.1 G.S.Voronov, *Atom Data & Nucl. Data Tables*, **65**, 1 (1997)
- 1.2 D.R.Lide, ed., *Handbook Chemistry and Physics, 76th Edition, New York: CRC Press, 1995-1996*
- 1.3 J.Reader, N.Acquista, *J.Opt.Soc.Amer.*, **B14**, 1328 (1997)
- 1.4 V.Kaufman, J.Sugar, Y.Joshi, *ibid*, **B5**, 619 (1988)
- 1.5 J.Sugar, V.Kaufman, *Phys.Scripta*, **24**, 742 (1981)
- 1.6 A.Tauheed, Y.Joshi, V.Kaufman, *et al.*, *J.Opt.Soc.Amer.*, **B10**, 561 (1993)
- 1.7 V.Kaufman, J.Sugar, *ibid*, **B4**, 1919 (1987)
- 1.8 B.Simard, P.Kowalczyk, A.M.James, *Phys.Rev.*, **A50**, 846 (1994)
- 1.9 P.Colarusso, M.-A.Lebeault-Dorget, B.Simard, *ibid*, **A55**, 1526 (1997)
- 1.10 A.Marijnissen, J.Meulen, P.A.Hackett, B.Simard, *ibid*, **A52**, 2606 (1995)
- 1.11 S.Köhler, R.Deissenberger, K.Eberhardt, *et al.*, *Spectrochim.Acta*, **B52**, 717 (1997)
- 1.12 В.Н.Кондратьев, *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. М.: Наука, 1974
- 1.13 M.Knickelbein, *J.Chem.Phys.*, **102**, 1 (1995)
- 1.14 M.Doverstal, L.Karlsson, B.Lingren, U.Sassenberg, *J.Phys.*, **B31**, 795 (1998)
- 1.15 A.James, P.Kowalczyk, E.Larglois, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **101**, 4485 (1994)
- 1.16 B.Simard, M.-A.Lebeault-Dorget, A.Marijnissen, J.J.ter Meulen, *ibid*, **108**, 9668 (1998)
- 1.17 L.Lian, C.-X.Su, P.B.Armentrout, *ibid*, **97**, 4072 (1992)
- 1.18 J.C.Pinegar, J.D.Langenberg, C.A.Arrington, E.M.Spain, *ibid*, **102**, 666 (1995)
- 1.19 V.Beutel, H.G.Krämer, G.L.Bhale, *et al.*, *ibid*, **98**, 2699 (1993)
- 1.20 K.Rademann, M.Ruppel, B.Kaiser, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **96**, 1204 (1992)
- 1.21 Z.Fu, G.W.Lemire, Y.M.Hamrick, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **88**, 3524 (1988)
- 1.22 A.Naqvi, A.Hamdan, *Canad.J.Appl.Spectr.*, **37**, 29 (1992)
- 1.23 C.Reid, J.Ballantine, S.Andrews, F.Harris, *Chem.Phys.*, **190**, 113 (1995)
- 1.24 C.Winstead, S.Paukstis, J.Gole, *Chem.Phys.Lett.*, **237**, 81 (1995)
- 1.25 R.K.Yoo, B.Ruscic, J.Berkowitz, *J.Chem.Phys.*, **96**, 6696 (1992)
- 1.26 R.K.Yoo, B.Ruscic, J.Berkowitz, *ibid*, **99**, 8445 (1993)
- 1.27 J.Becker, K.Rademann, F.Hensel, *Z.Phys.*, **D19**, 229 (1991)
- 1.28 R.Signorell, A.Wüest, F.Merkt, *J.Chem.Phys.*, **107**, 10819 (1997)
- 1.29 R.Signorell, H.Palm, F.Merkt, *ibid*, **106**, 6523 (1997)
- 1.30 R.C.Bilodeau, M.Scheer, H.K.Haugen, *J.Phys.* **B31**, 3885 (1998)
- 1.31 M.Scheer, R.C.Bilodeau, H.K.Haugen, *Phys.Rev.Lett.*, **80**, 2562 (1998)
- 1.32 V.V.Petrinin, J.D.Voldstaad, P.Bailing, *et al.*, *ibid*, **75**, 1911 (1995)
- 1.33 P.Kristensen, C.A.Brodie, U.V.Pedersen, *et al.*, *ibid*, **78**, 2329 (1997)
- 1.32 V.V.Petrinin, J.D.Voldstaad, P.Bailing, *et al.*, *ibid*, **75**, 1911 (1995)
- 1.33 P.Kristensen, C.A.Brodie, U.V.Pedersen, *et al.*, *ibid*, **78**, 2329 (1997)
- 1.34 W.W.Williams, D.L.Carpenter, A.M.Covington, *et al.*, *J.Phys.* **B31**, L341 (1998)
- 1.35 W.W.Williams, D.L.Carpenter, A.M.Covington, *et al.*, *Phys.Rev.* **A58**, 3582 (1998)
- 1.35a J.Thøgersen, M.Scheer, L.D.Steele, H.K.Haugen, *Phys.Rev.Lett.*, **76**, 2870 (1996)
- 1.35b A.M.Covington, D.Calabrese, J.S.Thompson, T.J.Kvale, *J.Phys.*, **B31**, L855 (1998)
- 1.35c D.L.Carpenter, A.M.Covington, J.S.Thomson, *Phys.Rev.*, **A61**, No 042501 (2000)
- 1.36 J.C.Slater, *Phys.Rev.*, **36**, 57 (1930)
- 1.37 С.С.Бацанов, Р.А.Звягина, *Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов*. Новосибирск: Наука, 1966
- 1.38 E.Clementi, D.Raimondi, *J.Chem.Phys.*, **38**, 2686 (1963); С.С.Бацанов, *Ж.структ.хим.*, **5**, 293 (1964); J.Mullay, *J.Am.Chem.Soc.*, **106**, 5842 (1984)
- 1.39 S.Koseki, M.W.Schmidt, M.S.Gordon, *J.Phys.Chem.* **96**, 10768 (1992); **A102**, 10430 (1998)
- 1.40 S.Koseki, M.S.Gordon, M.W.Schmidt, N.Matsunaga, *ibid*, **99**, 12764 (1995)
- 1.41 T.Koga, K.Kanayama, *J.Phys.*, **B30**, 1623 (1997); T.Koga, K.Kanayama, A.J.Thakkar, *Intern.J.Quant.Chem.*, **62**, 2 (1997)
- 1.42 R.F.Nalewajsky, M.Koninski, *J.Phys.Chem.*, **88**, 6234 (1984)
- 1.43 F.De Proft, W.Langenaeker, P.Geerlings, *J.Mol.Struct.*, **339**, 45 (1995)
- 1.44 T.P.Lippa, S.-J.Xu, S.A.Lyapustina, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **109**, 10727 (1998)
- 1.45 V.D.Moravec, S.A.Klopčič, C.C.Jarrold, *ibid*, **110**, 5079 (1999)
- 1.46 T.A.Miller, D.Leopold, K.K.Murray, W.C.Lineberger, *ibid*, **85**, 2368 (1986)
- 1.47 Л.Н.Сидоров, М.В.Коробов, Е.В.Скокан, *Ж.структ.хим.* **29**, 51 (1988)
- 1.48 М.В.Коробов, Л.Н.Савинова, Л.Н.Сидоров, М.В.Олейников, *Докл.АН СССР*, **303**, 1176 (1988)
- 1.49 О.В.Болталиня А.Я. Борщевский Л.Н.Сидоров, *Ж.физ.хим.*, **66**, 2289 (1992)
- 1.50 А.И.Мартынов С.С.Бацанов, *Ж.неорган.хим.*, **25**, 3171 (1980)
- 1.51 W.T.Zemke, W.C.Stwalley, *J.Phys.Chem.* **97**, 2053 (1993); *J.Chem.Phys.* **100**, 2661 (1994)
- 1.51 W.C.Stwalley, W.T.Zemke, S.C.Yang, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **20**, 83 (1991)
- 1.52 W.T.Zemke, C.-C.Tsai, W.C.Stwalley, *J.Chem.Phys.*, **101**, 10382 (1994)
- 1.53 J.Ho, M.L.Polak, K.M.Ervin, W.C.Lineberger, *ibid*, **99**, 8542 (1993)
- 1.54 V.Bondybey, *Chem.Phys.Lett.*, **109**, 436 (1984)
- 1.55 C.R.Vidal, *J.Chem.Phys.*, **72**, 1864 (1980)
- 1.56 M.D.Morse, *Chem.Rev.*, **86**, 1049 (1986)
- 1.57 K.-Q.Zhang, B.Guo, V.Braun, *et al.*, *J.Mol.Spectr.*, **170**, 81 (1995)
- 1.58 D.L.Hildenbrand, *J.Chem.Phys.*, **105**, 10507 (1996)
- 1.59 Г.В.Гиричев, Н.И.Гиричева, В.А.Титов, и др., *Ж.структ.хим.* **33**, №3, 36 (1992)

- 1.60 K.Balasubramanian, *Chem.Rev.*, **89**, 1801 (1989)
- 1.61 P.B.Armentrout, R.Georgiadis, *Polyhedron*, **7**, 1573 (1988)
- 1.62 L.A.Kaledin, M.C.Heaven, R.W.Field, *J.Mol.Spectr.*, **193**, 285 (1999)
- 1.63 R.W.Schmude, Q.Ran, K.A.Gingerich, J.E.Kingcade, *J.Chem.Phys.*, **102**, 2574 (1995)
- 1.64 D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, *Chem.Phys.Lett.*, **263**, 145 (1996)
- 1.65 R.Hillel, J.Bouix, C.Bernard, *Z.anorg. allgem.Chem.*, **552**, 221 (1987)
- 1.66 M.G.M.van der Vis, E.H.P.Cordfunke, R.J.M.Konings, *Thermochim.Acta* **302**, 93 (1997)
- 1.67 J.D.Langenberg, M.D.Morse, *Chem.Phys.Lett.*, **239**, 25 (1995)
- 1.68 A.Goussis, J.Besson, *J.Less-Common Met.*, **115**, 193 (1986)
- 1.69 J.Berkowitz, *J.Chem.Phys.* **89**, 7065 (1988)
- 1.70 R.K.Yoo, B.Ruscic, J.Berkowitz, *Chem.Phys.*, **166**, 215 (1990)
- 1.71 Y.-M.Chen, D.Clemmer, P.B.Armentrout, *J.Chem.Phys.*, **98**, 4929 (1993)
- 1.72 J.Berkowitz, B.Ruscic, S.Gibson, *et al.*, *J.Mol.Struct.*, **202**, 363 (1989)
- 1.73 M.Bencheikh, R.Koivisto, O.Launila, J.R.Flament, *J.Chem.Phys.*, **106**, 6231 (1997)
- 1.74 G.Dittmer, U.Niemann, *Phil.J.Res.*, **36**, 87 (1981)
- 1.75 D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, *J.Chem.Phys.*, **100**, 8377 (1994)
D.Dai, K.Balasubramanian, *J.Mol.Spectr.*, **161**, 455 (1993)
- 1.76 C.Blauschlicher, *Chem.Phys.*, **211**, 163 (1996)
- 1.77 M.Grade, W.Rosinger, *Berichte*, **88**, 767 (1984)
- 1.78 D.L.Hildenbrand, *J.Chem.Phys.*, **103**, 2634 (1995)
- 1.79 D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, *Pure Appl.Chem.*, **64**, 87 (1992)
- 1.80 J.D.Langenberg, M.D.Morse, *J.Chem.Phys.*, **108**, 2331 (1998)
- 1.82 Y.-i.Suzuki S.Asai, K.Kobayashi, *et al.*, *Chem.Phys.Lett.*, **268**, 213 (1997)
- 1.83 G.Balducci, G.Gigli, G.Meloni, *J.Chem.Phys.*, **109**, 4384 (1998)
- 1.84 Л.В.Гурвич, Ю.С.Ежов Е.Л.Осина, Е.А.Шенявская, *Ж.физ.хим.*, **73**, 401 (1999)
- 1.85 L.Mahe, S.Boughdiri, J.-C.Barthelat, *J.Phys.Chem.*, **A101**, 4224 (1997)
- 1.86 R.Lamoreaux, D.L.Hildenbrand, L.Brewer, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **16**, 419 (1987)
- 1.87 M.Severs, Y.-M.Chen, P.B.Armentrout, *J.Chem.Phys.*, **105**, 6322 (1996)
- 1.88 I.Tomaszkiew, S.Susman, K.J.Volin, P.A.G.O'Hare, *J.Chem.Thermodyn.*, **26**, 1081 (1994)
- 1.89 P.A.G.O'Hare, S.Susman, K.Volin, *ibid*, **21**, 827 (1989)
- 1.90 P.A.G.O'Hare, B.Lewis, S.Surman, K.J.Volin, *ibid*, **22**, 1191 (1990)
- 1.91 E.R.Fisher, J.L.Elkind, D.E.Clemmer, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **93**, 2676 (1990)
- 1.92 D.J.Brugh, M.D.Morse, *ibid*, **107**, 9772 (1997)
- 1.93 D.J.Brugh, Th.J.Ronningen, M.D.Morse, *ibid*, **109**, 7851 (1998)
- 1.94 J.D.Langenberg, R.S.DaBell, L.Shao, *et al.*, *ibid*, **109**, 7863 (1998)
- 1.95 R.Kose, W.A.Brown, D.A.King, *Chem.Phys.Lett.*, **311**, 109 (1999)
- 1.95a M.Rostai, P.G.Wahlbeck, *J.Chem.Thermodyn.*, **31**, 255 (1999)
- 1.96 K.S.Pitzer, *J.Am.Chem.Soc.*, **70**, 2140 (1948); R.S.Mulliken, *ibid*, **72**, 4493 (1950)
- 1.97 С.С.Бацанов, *Изв.АН СССР, сер.хим.*, 467 (1989)
- 1.98 P.B.Armentrout, R.Georgiadis, *Polyhedron*, **7**, 1573 (1988)
- 1.99 E.R.Fisher, P.B.Armentrout, *J.Phys.Chem.*, **94**, 1674 (1990)
- 1.100 C.-C.Tsai, J.Bahns, W.C.Stwalley, *Chem.Phys.Lett.*, **236**, 553 (1995)
- 1.101 N.Dalleska, P.B.Armentrout, *Int.J.Mass Spectrom.Ion.Process* **134**, 203 (1994)
- 1.102 M.Sievers, Y.-M.Chen, J.L.Elkind, P.B.Armentrout, *J.Phys.Chem.*, **100**, 54 (1996)
- 1.103 L.M.Russon, S.A.Heidecke, M.K.Birke, *et al.*, *J.Chem.Phys.* **100**, 4747 (1994)
- 1.104 Q.Ran, R.W.Schmude, K.A.Gingerich, *et al.*, *J.Phys.Chem.* **97**, 8535 (1993)
- 1.105 S.W.Buckner, J.R.Gord, B.S.Freiser, *J.Chem.Phys.*, **88**, 3678 (1988)
- 1.106 A.M.James, P.Kowalczyk, E.Langlois, *et al.* *Ibid*, **101**, 4485 (1994)
- 1.107 S.W.Buckner, B.S.Freiser, *Polyhedron*, **7**, 1583 (1988)
- 1.108 Y.-S.Cheung, Y.-J.Chen, C.Ng, *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 9725 (1995)
- 1.109 C.Bauschlicher, *Chem.Phys.*, **211**, 163 (1996)
- 1.110 A.Marijnissen, J.J.ter Meulen, P.A.Hackett, B.Simard, *Phys.Rev.*, **A52**, 2606 (1995)
- 1.111 B.Simard, M.-A.Lebeault-Dorget, A.Marijnissen, J.J.ter Meulen, *J.Chem.Phys.*, **108**, 9668 (1998)
- 1.112 J.D.Langenberg, R.S.Da Bell, L.Shao, D.Dreessen, *et al.* *ibid*, **109**, 7863 (1998)
- 1.113 L.G.Christophorou, J.K.Olthoff, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **28**, 131 (1999)
- 1.114 М.И.Никитин, В.И.Цирельников, *Теплофиз.выс.темп.*, **30**, 891 (1992)
- 1.115 Н.И.Гиричева, Г.В.Гиричев, *Ж.физ.хим.*, **73**, 442 (1999)
- 1.116 Н.И.Гиричева, С.Б.Лапшин, Г.В.Гиричев, *Ж.структ.хим.* **37**, 859 (1996)
- 1.117 М.И.Никитин, Н.М.Косинова, В.И.Цирельников, *Теплофиз.выс.темп.*, **30**, 691 (1992)
- 1.118 E.Brinkman, K.Salimin, W.Tumas, J.Braunman, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 4905 (1995)
- 1.119 A.Naaland, A.Hammel, K.-G.Martinsen, *et al.*, *J.Chem.Soc., Dalton*, 2209 (1992); R.Konings, D.L.Hildenbrand, *J.Chem.Thermodyn.*, **26**, 155 (1994)
- 1.120 E.R.Fisher, B.Kickel, P.B.Armentrout, *J.Chem.Phys.*, **97**, 4859 (1992)
- 1.121 H.Oppermann, R.Krause, *J.Less-Common Met.*, **137**, 217 (1988)
- 1.122 D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, *J.Chem.Phys.*, **89**, 5825 (1988)
- 1.123 M.V.Korobov, A.A.Bondarenko, L.N.Sidorov, B.B.Nikulin, *High Temp.Sci.*, **16**, 411 (1983)
- 1.124 K.H.Lau, R.Brittain, D.L.Hildenbrand, *J.Chem.Phys.* **90**, 1158 (1989); K.H.Lau, D.L.Hildenbrand, *ibid*, **92**, 6124 (1990); D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, *ibid*, **93**, 5983 (1991)
- 1.125 D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, *ibid*, **94**, 1420 (1991); K.H.Lau, D.L.Hildenbrand, *ibid*, **80**, 1312 (1989); *ibid*, **86**, 2949 (1986)
- 1.126 Ю.С.Ежов, *Ж.физ.хим.* **69**, 1984 (1995)
- 1.127 D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, *J.Chem.Phys.*, **102**, 3769 (1995)
- 1.128 C.Struck, J.Baglio, *High Temp. Sci.*, **31**, 209 (1991)

- 1.129 Ю.С.Ежов, *Ж. физ. хим.* **67**, 1000 (1993)
- 1.130 M.G.M. van der Vis, E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, *Thermochim. Acta* **302**, 93 (1997)
- 1.131 R.K. Yoo, B. Russic, J. Berkowitz, *Chem. Phys.*, **166**, 215 (1992)
- 1.132 J. Berkowitz, B.K. Russic, S. Gibson, et al., *J. Molec. Struct.*, **202**, 363 (1989)
- 1.133 J.-G. Gal, P.-Ch. Maria, M. Decouzon, *Int. J. Mass Spectr. Ion Process.*, **93**, 87 (1989)
- 1.134 M. Jones, G. Pilcher, *Annu. Rep. Progr. Chem.*, **C84**, 65 (1987)
- 1.135 L. V. Gurvich, I. V. Veits, S. B. Alcock, ed's, *Thermodynamical Properties of Individual Substances*, 4th Edition, v.2, pt.1, Hemisphere Publ. Corp., 1991
- 1.136 W.M. Nau, *J. Phys. Organ. Chem.*, **10**, 445 (1997)
- 1.137 M. Schmidt, P. Truong, M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5217 (1987)
- 1.138 G. Leroy, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 271 (1983)
- 1.139 G. Leroy, M. Sana, C. Wilante, M.-J. van Zielegheem, *J. Molec. Struct.*, **247**, 199 (1991)
- 1.140 G. Leroy, D.R. Tamsamani, M. Sana, C. Wilante, *ibid*, **300**, 373 (1993)
- 1.141 G. Leroy, D.R. Tamsamani, C. Wilante, *ibid*, **306**, 21 (1994)
- 1.142 G. Leroy, D.R. Tamsamani, C. Wilante, J.-P. Dewispelaere, *ibid*, **309**, 113 (1994)
- 1.143 D. Bates, *Intern. J. Mass Spectr. Ion Process.*, **80**, 1 (1987)
- 1.144 P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2105 (1988)
- 1.145 С.С. Бацапов, *Неорганич. матер.*, **30**, 999 (1994)
- 1.146 R.K. Yoo, B. Russic, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **96**, 6696 (1992)
- 1.147 Л. Полинг, *Общая химия*, М.: Мир, 1974
- 1.148 R.S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 295 (1952)
- 1.149 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 988 (1932)
- 1.150 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca: Cornell University Press, 1960
- 1.151 R. Ferreira, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1064, 1075 (1963)
- 1.152 R.T. Sanderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1553 (1966)
- 1.153 R.L. Matcha, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4859 (1983)
- 1.154 R.T. Sanderson, *ibid*, **97**, 1367 (1975)
- 1.155 R.T. Sanderson, *ibid*, **105**, 2259 (1983)
- 1.156 R.T. Sanderson, *Inorg. Chem.* **25**, 1856 (1986)
- 1.157 R. Cambi, D. Cappelletti, F. Pirani, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1852 (1991)
- 1.158 G. Chalasinski, M. Gutowski, *Chem. Rev.*, **88**, 943 (1988)
- 1.159 R.A. Aziz, M.J. Slaman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8047 (1991)
- 1.160 F. Luo, G.C. McBane, G. Kim, et al., *ibid*, **98**, 3564 (1993)
- 1.161 B. Reid, M.O'Loughlin, R. Sparks, *ibid*, **83**, 5656 (1985)
- 1.162 Y. Xu, W. Jäger, J. Djauhari, M.C.L. Gerry, *ibid*, **103**, 2827 (1995)
- 1.163 G. Este, G. Knight, G. Scoles, *Chem. Phys.*, **35**, 421 (1978)
- 1.164 Y. Zhao, I. Yourshaw, G. Reiser, et al., *J. Chem. Phys.*, **101**, 6538 (1994)
- 1.165 R.T. Pack, J.J. Valentini, C.H. Becker, et al., *ibid*, **77**, 5475 (1982)
- 1.166 V. Aquilanti, D. Cappelletti, V. Lorent, et al., *J. Phys. Chem.*, **97**, 2063 (1993)
- 1.167 K. Tsukiyama, T. Kasuya, *J. Molec. Spectr.*, **151**, 312 (1992)
- 1.168 J.O. Clevenger, *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 515 (1994)
- 1.169 J.O. Clevenger, J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9611 (1995)
- 1.170 R. Brühl, D. Zimmermann, *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 455 (1995)
- 1.171 I. Wallace, W.H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, **98**, 2768 (1993)
- 1.172 C. Jouvet, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard, D. Solgadi, *ibid*, **94**, 1759 (1991)
- 1.173 A.W.K. Leung, R.R. Julian, W.H. Breckenridge, *ibid*, **111**, 4999 (1999)
- 1.174 R. Brühl, J. Kapetanakis, D. Zimmermann, *J. Chem. Phys.*, **94**, 5865 (1991)
- 1.175 E. Zanger, V. Schmatloch, D. Zimmermann, *ibid*, **88**, 5396 (1988)
- 1.176 W.H. Breckenridge, C. Jouvet, B. Soep, *Adv. Metal Semicond. Cluster*, **3**, 1 (1995)
- 1.177 F. Bokelmann, D. Zimmermann, *J. Chem. Phys.*, **104**, 923 (1996)
- 1.178 L.R. Brock, M.A. Duncan, *ibid*, **103**, 9200 (1995)
- 1.179 J. Koperski, M. Czajkowski, *ibid*, **109**, 459 (1998)
- 1.180 M. Czajkowski, L. Krause, R. Bobkowski, *Phys. Rev.* **A 49**, 775 (1994)
- 1.181 I. Wallace, D.J. Funk, J.G. Kaup, W.H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, **97**, 3135 (1992)
- 1.182 M. Helmi, T. Grycuk, G. Roston, *Chem. Phys.*, **209**, 53 (1996)
- 1.183 R.D. van Zee, S.C. Blankespoor, T.S. Zwier, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 306 (1989)
- 1.184 M.-C. Duval, B. Soep, W.H. Breckenridge, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7145 (1991)
- 1.185 M. Okunishi, H. Nakazawa, K. Yamanouchi, S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **93**, 7526 (1990)
- 1.186 P.J. Dagdigian, *J. Phys. Chem.*, **A101**, 3509 (1997)
- 1.187 A. Strangassinger, A.M. Knight, M.A. Duncan, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5732 (1998)
- 1.188 A.M. Knight, A. Stangassinger, M.A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.*, **273**, 265 (1997)
- 1.189 X. Yang, P.J. Dagdigian, M.H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3522 (1998)
- 1.190 Y. Kawamoto, K. Honma, *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 227 (1998)
- 1.191 J. Cline, D. Evard, B. Reid, et al., in: *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes*, ed. A. Weber, NATO, ASI Series, Dordrecht, 1987, **212**, p.533
- 1.192 A. Rohrbacher, K.C. Janda, L. Beneventi, et al., *J. Phys. Chem.*, **A 101**, 6528 (1997)
- 1.193 Y. Xu, W. Jäger, I. Ozier, M.L.C. Gerry, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3726 (1993)
- 1.194 B. Swartz, D. Brinza, C. Westorn, K.C. Janda, *ibid*, **88**, 6272 (1984)
- 1.195 L. Beneventi, P. Casavecchia, G. Volpi, *ibid*, **85**, 7011 (1986)
- 1.196 D. Cappelletti, G. Liuti, E. Luzzatti, F. Pirani, *ibid*, **101**, 1225 (1994)
- 1.197 G. Frazer, A. Pine, *ibid*, **85**, 2502 (1986)
- 1.198 E. Arunan, T. Emilsson, H.S. Gutowsky, *ibid*, **101**, 861 (1994)
- 1.199 C.R. Bieler, K.E. Spence, K.C. Janda, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5058 (1991)
- 1.200 V. Aquilanti, D. Ascenzi, D. Cappelletti, et al., *J. Chem. Phys.*, **109**, 3898 (1998)
- 1.201 P. Mack, J.M. Dyke, T.G. Wright, *J. Chem. Soc., Faraday*, **94**, 629 (1998)
- 1.202 W.A. Herrebout, H.-B. Qian, H. Yamaguchi, B.J. Howard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 235 (1998)
- 1.203 A.E.S. Miller, C.-C. Chuang, H.C. Fu et al., *J. Chem. Phys.*, **111**, 7844 (1999)

- 1.204 A.McIntosh, Z.Wang, J.Castillo-Chara *et al.*, *ibid*, **111**, 5764 (1999)
- 1.205 W.Jäger, Y.Xu, G.Armstrong *et al.*, *ibid*, **109**, 5420 (1998)
- 1.206 A.R.W.McKellar, D.A.Roth, I.Pak, G.Winnewisser, *ibid*, **110**, 9989 (1999)
- 1.207 V.Aquilanti, D.Ascenzi, M.Bartolomei *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.*, **121**, 10794 (1999)
- 1.208 D.Nelson, G.Frazer, W.Klemperer, *J.Chem.Phys.*, **83**, 6201 (1985)
- 1.209 I.Wallace, W.H.Breckenbridge, *ibid*, **97**, 2318 (1992)
- 1.210 X.Yang, I.Gerasimov, P.J.Dagdigian, *Chem.Phys.*, **239**, 207 (1998)
- 1.211 С.С.Бацанов, *Докл.Акад.Наук*, **349**, 340 (1996)
- 1.212 С.С.Бацанов, *Ж.физ.хим.*, **72**, 1008 (1998)
- 1.213 S.S.Batsanov, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1541 (1998)
- 1.214 I.Alkorta, I.Rozas, J.Elguero, *J.Phys.Chem.*, **A102**, 9278 (1998)
- 1.215 J.C.Ma, D.A.Dougherty, *Chem.Rev.* **97**, 1303 (1997)
- 1.216 P.B.Armentrout, *Acc.Chem.Rev.*, **28**, 430 (1995)
- 1.217 P.Weis, P.R.Kemper, M.T.Bowers, *J.Phys.Chem.*, **A 101**, 2809 (1997)
- 1.218 D.Walter, P.B.Armentrout, *J.Am.Chem.Soc.*, **120**, 3176 (1998)
- 1.219 M.R.Sievers, L.M.Jarvis, P.B.Armentrout, *ibid*, **120**, 1891 (1998)
- 1.220 F.Meyer, F.Khan, P.B.Armentrout, *ibid*, **117**, 9740 (1995)
- 1.221 Y.-P.Ho, Y.-C.Yang, S.Klippenstein, R.Dunbar, *J.Phys.Chem.*, **A 101**, 3338 (1997)
- 1.222 J.Chen, T.H.Wong, Y.C.Cheng, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **108**, 2285 (1998)
- 1.223 S.H.Pullins, J.E.Reddic, M.R.Frana, M.A.Duncan, *ibid*, **108**, 2725 (1998)
- 1.224 P.R.Kemper, P.Weis, M.T.Bowers, *Chem.Phys.Lett.*, **293**, 503 (1998)
- 1.225 S.Stølen, F.Grønvd, *Thermochim.Acta*, **327**, 1 (1999)
- 1.226 H.A.Skinner, J.A.Connor, *Molecular Structure and Energetics*, **2**, 233 (1987)
- 1.227 У.Харрисон, *Электронная структура и свойства твёрдых тел*. М.: Мир, 1983
- 1.228 R.Portman, M.Quin, N.Sagert, *et al.*, *Thermochim. Acta* **144**, 21 (1989)
- 1.229 V.Piacente, P.Scardala, *J.Mater.Sci.Lett.*, **13**, 1343 (1994)
- 1.230 P.Scardala, V.Piacente, D.Perro, *J.Less-Common Met.*, **162**, 11 (1990)
- 1.231 M.Adami, D.Ferro, V.Piacente, P.Scardala, *High Temp. Sci.*, **23**, 173 (1987)
- 1.232 G.Bardi, G.Trionfetti, *Thermochim. Acta*, **157**, 287 (1990)
- 1.233 G.Bardi, K.Ieronimakis, G.Trionfetti, *ibid*, **129**, 341 (1988)
- 1.234 P.O'Hare, L.Curtis, *J.Chem.Thermodyn.*, **27**, 643 (1995)
- 1.235 E.H.P.Gordfunke, A.S.Booij, *ibid*, **27**, 901 (1995)
- 1.236 H.Wiedemeier, F.Csillag, *Thermochim.Acta* **34**, 257 (1979)
- 1.237 J.Botor, G.Milkowska, J.Konieczny, *Adv.Mass Spectr.* **B11**, 1104 (1989)
- 1.238 K.Fajans, *Structure and Bonding*, **3**, 88 (1967)
- 1.239 В.С.Урусов, *Энергетическая кристаллохимия*. М.: Наука, 1975
- 1.240 D.H.Templeton, *J.Chem.Phys.*, **21**, 2097 (1953)
- 1.241 E.H.P.Gordfunke, *Thermochim.Acta*, **108**, 45 (1986)
- 1.242 A.Kanaan, *J.Chem.Thermodyn.*, **17**, 233 (1985)
- 1.243 A.I.Zaitsev, B.V.Mogutnow, *High Temp. Sci.*, **28**, 341 (1988/1989)
- 1.244 K.Skudlarski, J.Dudek, J.Kapala, *J.Chem.Thermodyn.*, **19**, 151 (1987)
- 1.245 K.Skudlarski, J.Dudek, J.Kapala, *ibid*, **19**, 857 (1987)
- 1.246 L.V.Gurvich, I.V.Veyts, C.B.Alcock, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, 4th Edition, V.2, Pt.1, 1991
- 1.247 Г.В.Гиричев, С.А.Шлыков, Н.И.Гиричева, А.Г.Гиричев, *Ж.физ.хим.*, **73**, 632 (1999)
- 1.248 V.A.Titov, T.P.Chusova, Yu.G.Stepin, *Z.anorg.allgem.Chem.*, **625**, 1013 (1999)
- 1.249 A.Azad, O.Sreedharan, *Trans. SAEST*, **23**, 45 (1988)
- 1.250 D.L.Hildenbrand, *J.Chem.Phys.* **103**, 2634 (1995)
- 1.251 М.И.Никитин, Э.Г.Раков, В.И.Цирельников, С.В.Хаустов, *Ж.неорган.хим.*, **42**, 1154 (1997)
- 1.252 H.Oppermann, R.Krause, *J.Less-Common Met.*, **132**, 217 (1988)
- 1.253 G.Bardi, B.Brunetti, V.Piacente, *J.Chem.Eng.Data*, **41**, 14 (1996)
- 1.254 S.Scarozza, V.Piacente, *J.Alloys Comp.*, **235**, 48 (1996)
- 1.255 B.Brunetti, V.Piacente, *ibid*, **236**, 63 (1996)
- 1.256 G.Bardi, B.Brunetti, E.Ciccariello, V.Piacente, *ibid*, **247**, 202 (1997)
- 1.257 M.V.Korobov, A.A.Bondarenko, L.N.Sidorov, V.V.Nikulin, *High Temp. Sci.*, **16**, 411 (1983)
- 1.258 A.Hackert, V.Plies, *Z.anorg.allgem.Chem.*, **624**, 74 (1998)
- 1.259 G.Johnson, *J.Chem.Thermodyn.*, **13**, 465 (1981)
- 1.260 V.Parker, I.Khodakovski, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **24**, 1699 (1995)
- 1.261 А.Ю.Тимошкин, А.А.Григорьев, А.В.Суворов, *Ж.общ.хим.* **63**, 264 (1993)
- 1.262 B.Brunetti, V.Piacente, P.Scardala, *J.Chem.Eng.Data*, **43**, 101 (1998)
- 1.263 B.Brunetti, A.Giustini, V.Piacente, *J.Chem.Thermodyn.*, **29**, 239 (1997)
- 1.264 C.Struck, J.Baglio, *High Temp. Sci.* **31**, 209 (1991)
- 1.265 И.П.Малкерова, А.С.Алиханян, В.С.Первов и др., *Ж.неорган.хим.* **24**, 3191 (1979)
- 1.266 R.Konings, D.L.Hildenbrand, *J.Chem.Thermodyn.*, **26**, 155 (1994)
- 1.267 A.Goussis, J.Besson, *J.Less-Common Met.* **115**, 193 (1986)
- 1.268 М.И.Никитин, Н.М.Косинова, В.И.Цирельников, *Теплофиз.выс.темп.*, **30**, 691 (1992)
- 1.269 R.Tangri, D.Bose, *Thermochim.Acta*, **244**, 249 (1994)
- 1.270 R.Hillel, J.Bouix, *Z.anorg.allgem.Chem.*, **552**, 221 (1987)
- 1.271 P.Kleinschmidt, *J.Alloys Comp.*, **213/214**, 169 (1994)
- 1.272 D.L.Hildenbrand, K.H.Lau, R.Brittain, *J.Chem.Phys.*, **94**, 8270 (1991)
- 1.273 G.Dittmer, U.Niemann, *Philips J.Res.*, **36**, 87 (1981)
- 1.274 R.Lamoreaux, D.L.Hildenbrandt, L.Brewer, *J.Phys.Chem.Refer.Data*, **16**, 419 (1987)
- 1.275 R.Robie, В.Hemingway, *J.Chem.Thermodyn.*, **17**, 165 (1985)
- 1.276 В.А.Левицкий, П.Б.Нарчук, М.Л.Ковба, Ю.Я.Скопис, *Ж.физ.хим.*, **56**, 2405 (1982)
- 1.277 К.Н.Марушкин, А.С.Алиханян, В.П.Орловский, *Ж.неорг.хим.*, **35**, 2071 (1990)
- 1.278 М.П.Кулаков, *Неорган.матер.*, **26**, 2272 (1990)
- 1.279 M.Shamsuddin, A.Nasar, *High Temp. Sci.*, **28**, 245 (1988/1989)

- 1.280 Y.Huang, R.Brebeck, *J.Electrochem.Soc.*, **135**, 486 (1988)
- 1.281 E.H.P.Gordfunke, A.S.Booij, R.M.Konings, et al., *Thermochim.Acta*, **273**, 1 (1996)
- 1.282 V.Leute, R.Schmidt, *Z.phys.Chem.NF*, **172**, 81 (1991)
- 1.283 Л.А.Резницкий, *Кристаллоэнергетика оксидов*. М.: Изд.МГУ, 2000
- 1.284 A.F.Guillermet, K.Fisk, *J.Alloys Comp.*, **203**, 77 (1994)
- 1.285 C.W.F.T.Pistorius, H.C.Snyman, *Z.phys.Chem.NF*, **43**, 1 (1964)
- 1.286 C.W.F.T.Pistorius, *J.Phys.Chem.Solids*, **26**, 1003 (1965)
- 1.287 W.Eyse, A.Geyer, S.Wies, *Acta Cryst.*, **A46**, Supplement, 242 (1990)
- 1.288 И.В.Балякина, В.К.Гартман, М.П.Кулаков, Г.И.Пересада, *Неорган.матер.*, **26**, 2495 (1990)
- 1.289 V.Leute, S.Brinkmann, J.Linnenbrink, H.Schmidke, *Z.Naturforsch.*, **50a**, 459 (1995)
- 1.290 S.Kume, O.Ohtaka, T.Yamanaka, *Solid State Ionics*, **32/33**, 285 (1989)
- 1.291 F.El-Kabbany, Y.Badr, G.Said, S.Taha, S.Mahrous, *Phys.Stat.Solids A95*, 127 (1986)
- 1.292 A.Navrotsky, *Solid State Ionics 32/33*, 288 (1989)
- 1.293 В.В.Дигонский, С.В.Дигонский, Закономерности образования алмаза, Санкт-Петербург: Недра, 1992
- 1.293a В.В.Дикий, Г.Я.Кабо, *Усп.хим.*, **69**, 107 (2000)
- 1.294 G.Bardi, G.Trionfetti, *Thermochim.Acta*, **157**, 287 (1990)
- 1.295 A.Nasar, M.Shamsuddin, *J.Less-Common Met.*, **161**, 87, 93, 131 (1990)
- 1.296 P.O'Hare, L.Curtis, *J.Chem.Thermodyn.* **27**, 643 (1995)
- 1.297 P.Tomaszkiewicz, G.Hoppe, P.O'Hare, *ibid*, **27**, 901 (1995)
- 1.298 S.Boone, O.Kleppa, *Thermochim.Acta*, **197**, 109 (1992)
- 1.299 A.Kotchi, M.Gilbert, R.Castanet, *J.Less-Common Met.*, **143**, L1 (1988)
- 1.300 P.O'Hare, *J.Chem.Thermodyn.*, **19**, 675 (1987)
- 1.301 L.Cemic, O.Kleppa, *Phys.Chem.Miner.*, **16**, 172 (1988)
- 1.302 Л.В.Гончарук, Г.М.Лукашенко, *Ж.физ.хим.*, **60**, 1810 (1986)
- 1.303 R.Robie, V.Hemingway, *J.Chem.Thermodyn.*, **17**, 165 (1985)
- 1.304 G.Johnson, W.Murray, E.Van Deventer, H.Flotow, *ibid*, **17**, 751 (1985)
- 1.305 J.Fuger, *ibid*, **24**, 337 (1992)
- 1.306 P.O'Hare, V.Lewis, B.Parkinson, *ibid*, **20**, 681 (1988)
- 1.307 В.Я.Леонидов, И.В.Тимофеев, В.Б.Лазарев, А.В.Божко, *Ж.неорган.хим.*, **33**, 1597 (1988)
- 1.308 S.Imoto, *J.Less-Common Met.*, **133**, 111 (1987)
- 1.309 C.Myers, E.Jung, E.Patterson, *Inorg.Chem.*, **19**, 532 (1980)
- 1.310 K.Yamaguchi, Y.Takeda, K.Kameda, K.Itagaki, *Mater.Trans.JIM*, **35**, 596 (1994)
- 1.311 С.П.Гордиенко, Б.Ф.Феночка, Г.Ш.Виксман, *Термодинамика соединений лантанидов*. Киев: Наукова Думка, 1979
- 1.312 K.Yamaguchi, M.Yoshizawa, Y.Takeda, et al., *Mater.Trans.JIM*, **36**, 432 (1995)
- 1.313 P.A.G.O'Hare, V.Lewis, S.Susman, K.Volin, *J.Chem.Thermodyn.*, **22**, 1191 (1990)
- 1.314 С.С.Бацанов, *Электроотрицательность элементов и химическая связь*. Новосибирск: Сиб.Отд.АН СССР, 1962
- 1.315 С.С.Бацанов, *Успехи химии* **37**, 778 (1968)
- 1.316 С.С.Бацанов, *там же*, **51**, 1201 (1982)
- 1.317 А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов, *там же*, **67**, 423 (1998)
- 1.318 M.Haissinsky, *J.phys.radium*, **7**, 7 (1946)
- 1.319 A.L.Allred, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **17**, 215 (1961)
- 1.320 J.W.Ochterski, G.A.Peterson, K.B.Wiberg, *J.Am.Chem.Soc.* **117**, 1299 (1995)
- 1.321 С.П.Ионов, А.С.Алиханов, В.П.Орловский, *Докл.РАН*, **325**, 979 (1992)
- 1.322 С.С.Бацанов, *Ж.физ.хим.*, **74**, 331 (2000)
- 1.323 P.Politzer, *J.Am.Chem.Soc.*, **91**, 6235 (1969)
- 1.324 Г.В.Быков, Р.Б.Добротин, *Изв.АН СССР, хим.*, 2394 (1968)
- 1.325 С.С.Бацанов, *там же*, 467 (1989)
- 1.326 M.A.Finemann, *J.Phys.Chem.*, **62**, 947 (1958)
- 1.327 D.H.McDaniel, A.Yingst, *J.Am.Chem.Soc.*, **86**, 1334 (1964)
- 1.328 J.Labinger, J.Bercaw, *Organometallics*, **7**, 926 (1988)
- 1.329 S.W.Benson, J.T.Francis, T.T.Tsotsis, *J.Phys.Chem.*, **92**, 4515 (1988)
- 1.330 D.Datta, S.N.Singh, *ibid*, **94**, 2187 (1990)
- 1.331 D.W.Smith, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **94**, 201 (1998)
- 1.332 S.S.Batsanov, *Sov.Sci.Rev. B.Chem.Rev.* **15**, Pt.4, 3 (1990)
- 1.333 С.С.Бацанов, *Ж.неорган.хим.*, **20**, 2595 (1975)
- 1.334 С.С.Бацанов, *Неорган.матер.*, **26**, 679 (1990)
- 1.335 С.С.Бацанов, *Неорган.матер.* (в печати)
- 1.336 P.Vieillard, Y.Tardy, *Compt.Rend. Ser.II*, **308**, 1539 (1989)
- 1.337 С.П.Ионов, Д.В.Севастьянов, *Ж.неорган.хим.* **39**, 2061 (1994)
- 1.338 R.S.Mulliken, *J.Chem.Phys.*, **2**, 782 (1934); **3**, 573 (1935)
- 1.339 R.S.Mulliken, *J.Phys.Chem.*, **41**, 318 (1937)
- 1.340 H.O.Pritchard, *Chem.Rev.*, **52**, 529 (1953)
- 1.341 H.O.Pritchard, H.A.Skinner, *ibid*, **55**, 745 (1955)
- 1.342 H.A.Skinner, F.H.Sumner, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **4**, 245 (1957)
- 1.343 G.Pilcher, H.A.Skinner, *ibid*, **24**, 937 (1962)
- 1.344 С.С.Бацанов, *Изв.СО АН СССР*, № 1, 68 (1960)
- 1.345 R.P.Iczkowski, J.L.Margrave, *J.Am.Chem.Soc.* **83**, 3547 (1961)
- 1.346 J.Hinze, H.H.Jaffe, *ibid*, **84**, 540 (1962)
- 1.347 J.Hinze, M.A.Whitehead, H.H.Jaffe, *ibid*, **85**, 148 (1963)
- 1.348 J.Hinze, H.H.Jaffe, *J.Phys.Chem.*, **67**, 1501 (1963)
- 1.349 P.Hohenberg, W.Kohn, *Phys.Rev.*, **136**, 864 (1964)
- 1.350 R.G.Parr, L.Bartolotti, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, 3801 (1982)
- 1.351 K.Sen, editor, *Structure and Bonding*, Berlin: Springer-Verlag, 1987, v.66: J.Mullay, p.1; L.Bartolotti, p.27; J.Alonso, L.Balbas, p.41; J.Gazques, A.Vella, M. Galvan, p.79; K.Sen, M.Böhm, P.Schmidt, p.99; D.Bergmann, J.Hinze, .145
- 1.352 D.Bergmann, J.Hinze, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **35**, 150 (1996)
- 1.353 E.Sacher, J.Currie, *J.Electr.Spectr.Relat.Phenom.*, **46**, 173 (1988)
- 1.354 L.C.Allen, *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, 9003 (1989)

- 1.355 I.D.Brown, A.Skowron, *ibid*, **112**, 3401 (1990)
- 1.356 J.Gienza, W.Ptak, *Chem.Phys.Lett.*, **104**, 115 (1984)
- 1.357 S.G.Bratsch, *J.Chem.Educ.*, **65**, 34, 223 (1988)
- 1.358 D.Wood, *Phys.Rev.Lett.*, **46**, 749 (1981)
- 1.359 P.Joyes, R.Tarento, *J.physiq.(France)*, **50**, 2673 (1989)
- 1.360 S.Yang, M.B.Knickelbein, *J.Chem.Phys.*, **93**, 1533 (1990)
- 1.361 H.Göhhlich, T.Lange, T.Bergman, *et al.*, *Chem.Phys.Lett.*, **187**, 67 (1991)
- 1.362 M.Pellarin, J.Vialle, J.Lerme, *et al.*, *J Physiq. IV*, **1**, C7-725 (1991)
- 1.363 M.Pellarin, B.Baguenard, M.Boyer, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **98**, 944 (1993)
- 1.364 Y.Yamada, A.W.Castlemann, *ibid*, **97**, 4543 (1992)
- 1.364a M.Sakurai, K.Watanabe, K.Sumiyama, K.Suzuki, *ibid*, **111**, 235 (1999)
- 1.365 И.Д.Морохов, В.И.Пегинюв, Л.И.Трусов, В.Ф.Петрунин, *Усп. физ. наук*, **133**, 653 (1981)
- 1.366 A.N.Pargellis, *J.Chem.Phys.*, **93**, 2099 (1990)
- 1.367 W.Saunders, *Phys.Rev.*, **B40**, 1400 (1989)
- 1.367a S.Yoshida, K.Fuke, *J.Chem.Phys.*, **111**, 3880 (1999)
- 1.368 J.Becker, K.Rademann, F.Hensel, *Z.Phys.*, **D19**, 229 (1991)
- 1.368a A.Nakajima, K.Kaya, *J.Phys.Chem.*, **A104**, 176 (2000)
- 1.369 D.P.Stevenson, *J.Chem.Phys.*, **23**, 203 (1955)
- 1.370 S.Trasatti, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. Part II*, **68**, 229 (1972)
- 1.371 A.R.Midema, F.R.De Boer, P.F. De Chatel, *J.Phys.* **F3**, 1558 (1973)
- 1.372 A.R.Midema, P.F. De Chatel, F.R. De Boer, *Physica* **B100**, 1 (1980)
- 1.373 R.G.Pearson, *Inorg.Chem.*, **27**, 734 (1988)
- 1.374 S.G.Bratsch, *J.Chem.Educ.*, **62**, 101 (1985)
- 1.375 T.Waddington, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.*, **1**, 157 (1959)
- 1.376 C.D.Ratkey, B.K.Harrison, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **31**, 2362 (1992)
- 1.377 R.Yadav, *Solid State Commun.*, **46**, 341 (1983)
- 1.378 D.Royer in: *Bonding Theory*, McGraw-Hill, New York, 1968, p.211
- 1.379 M.Bucher, *J.Imaging Sci.* **34**, 89 (1990)
- 1.380 Q.C.Johnson, D.H.Templeton, *J.Chem.Phys.*, **34**, 2004 (1961)
- 1.381 R.Hoppe, *Adv.Fluorine Chem.*, **6**, 387 (1970)
- 1.382 N.W.Alcock, H.D.B.Jenkins, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, № 17, 1907 (1974)
- 1.383 I.J.Zucker, *J.Phys.*, **A24**, 873 (1991)
- 1.384 J.Zemann, *Acta Cryst.*, **A47**, 851 (1991)
- 1.385 A.Keshishi, *Modern Phys.Lett.*, **10**, 475 (1996)
- 1.386 А.Ф.Капустинский, *Ж.физ.хим.*, **5**, 73 (1934)
- 1.387 А.Ф.Капустинский, *Ж.общ.хим.*, **13**, 497 (1943)
- 1.388 К.Б.Яцимирский, *Термохимия комплексных соединений*. М.: Изд.АН СССР, 1951
- 1.389 H.D.B.Jenkins, K.F.Pratt, *Proc.Roy.Soc.*, **A356**, 115 (1977)
- 1.390 H.D.B.Jenkins, K.P.Thakur, *J.Chem.Educ.*, **56**, 576 (1979)
- 1.391 H.D.B.Jenkins, H.K.Roobottom, J.Passmore, L.Glasser, *Inorg.Chem.*, **38**, 3609 (1999)
- 1.392 R.Hoppe, *Adv.Fluorine Chem.*, **6**, 387 (1970)
- 1.393 F.Marabelli, G.B.Parravicini, F.Salghetti-Drioli, *Phys.Rev.*, **B52**, 1433 (1995)
- 1.394 Y.-N.Xu, W.Ching, *ibid*, **B48**, 4335 (1993)
- 1.395 W.Mackrodt, *Solid State Ionics*, **12**, 175 (1992)
- 1.396 R.Pandy, P.Lopak, J.Jaffe, *Phys.Rev.*, **B46**, 4976 (1992)
- 1.397 M.Springborg, O.Taurian, *J.Phys.*, **C19**, 6347 (1986)
- 1.398 K.Strossner, S.Ves, Ch.K.Kim, M.Cardona, *Solid State Commun.*, **61**, 275 (1987)
- 1.399 S.I.Boldish, W.B.White, *Amer.Miner.*, **83**, 865 (1998)
- 1.400 Z.Hanafi, F.Ismail, *Z.phys.Chem NF*, **158**, 81 (1988)
- 1.401 C.Julien, M.Eddrief, I.Samarac, M.Balkanski, *Mater.Sci.Engin.*, **B15**, 70 (1992)
- 1.402 J.van Elp, R.H.Potze, H.Eskes, *et al.*, *Phys.Rev.*, **B44**, 1530 (1991)
- 1.403 J.Thomas, I.Polini, *ibid*, **B32**, 2522 (1985)
- 1.404 C.D.Lokhande, *Indian J.Pure Appl.Phys.*, **30**, 245 (1992)
- 1.405 F.Hulliger in: *Handbook Phys.Chem.Rare Earths*, 1979, v.4, p.153
- 1.406 J.Meng, Y.Ren, *Solid State Commun.*, **80**, 485 (1991)
- 1.407 N.Miyuata, K.Moriki, O.Mishima, *et al.*, *Phys.Rev.*, **B40**, 12028 (1989)
- 1.408 A.Onodera, M.Nakatani, M.Kobayashi, *et al.*, *ibid*, **B48**, 2777 (1993)
- 1.409 C.Prasad, M.Sahay, *Phys.Status Solidi*, **154 b**, 201 (1989)
- 1.410 T.Tansley, C.Foley, *J.Appl.Phys.*, **59**, 3241 (1986)
- 1.411 M.Scrocco, *Phys.Rev.*, **B33**, 7228 (1986)
- 1.412 M.Scrocco, *ibid*, **B32**, 1301 (1985)
- 1.413 H.-D.Wiemhofer, S.Harke, U.Vohrer, *Solid State Ionics*, **40-41**, 433 (1990)
- 1.414 L.Roubi, C.Carlone, *Canad.J.Phys.*, **66**, 633 (1988)
- 1.415 G.Kliche, *Solid State Commun.*, **59**, 587 (1986)
- 1.416 C.Raisin, J.Berger, S.Robin-Kandare, *et al.*, *J.Phys.*, **C13**, 1835 (1980)
- 1.417 K.Reimann, M.Steube, *Solid State Commun.*, **105**, 649 (1998)
- 1.418 A.F.da Silva, N.Veissid, C.Y.An, *et al.*, *J.Appl.Phys.* **78**, 5822 (1995)
- 1.419 A.F.da Silva, N.Veissid, C.Y.An, *et al.*, *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 1930 (1996)
- 1.420 C.H.Ho, P.C.Liao, Y.S.Huang, *et al.*, *J.Appl.Phys.*, **81**, 6380 (1997)
- 1.421 G.Gevers, J.Pichon, A.Barriere, *Phys.Stat.Solidi*, **104 b**, 641 (1981)
- 1.422 Y.Dou, R.G.Egdoll, D.S.L.Law, *et al.*, *J.Phys.Cond.Matter*, **10**, 8447 (1998)
- 1.423 А.В.Прокофьев, А.И.Шельх, А.В.Голубков, Н.В.Шаренкова, *Неорган.матер.*, **30**, 342 (1994)
- 1.424 S.Adachi, S.Ozaki, *Japan.J.Appl.Phys.(I)*, **32**, 4446 (1993)
- 1.425 S.Ozaki, K.Takada, S.Adachi, *ibid*, **33**, 6213 (1994)
- 1.426 M.Edrief, C.Julien, M.Balkanski, *Mater.Lett.*, **2**, 432 (1984)
- 1.427 S.A.Hussein, M.M.Nassary, G.A.Gamal, A.T.Nagat, *Cryst.Res.Technol.*, **28**, 1021 (1993)
- 1.428 N.S.Yesugade, C.D.Lokhande, C.H.Bhosale, *Thin Solid Films*, **263**, 145 (1995)
- 1.429 P.Lostak, R.Novotny, J.Kroutil, Z.Stary, *Phys.Stat.Solidi*, **104a**, 841 (1987); I.Lefebvre, M.Lannoo, G.Allan, *et al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **59**, 2471 (1987)
- 1.430 F.Ismail, Z.Hanafi, *Z.phys.Chem.*, **267**, 667 (1986)
- 1.431 F.Wakim, M.Hasan, *J.Non-Cryst.Solids*, **89**, 24 91987)
- 1.432 P.Fowler, P.Tole, R.Munn, M.Hurst, *Mol.Phys.*, **67**, 141 (1989)

- 1.433 Y.Ishii, J.-i.Murakami, M.Itoh, *J.Phys.Soc.Japan*, **68**, 696 (1999)
- 1.434 K.S.Joseph, B.Pradeep, *Pramana*, **42**, 41 (1994)
- 1.435 W.Strehlow, E.Cook, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **2**, 163 (1973)
- 1.436 S.K.Haram, K.S.V.Santhanam, *Thin Solid Films*, **238**, 21 (1994)
- 1.437 S.N.Mostafa, S.R.Selim, S.A.Soliman, E.G.Gadalla, *Electrochim.Acta* **38**, 1699 (1993)
- 1.438 A.Nagat, G.Gamal, Y.Gameel, N.Mohamed, *Phys.Stat.Solids*, **119a**, K47 (1990)
- 1.439 P.Herve, L.Vandamme, *Infrared Phys.Technol.*, **35**, 609 (1994)
- 1.440 M.Gauthier, A.Polian, J.Besson, A.Chevy, *Phys.Rev.*, **B40**, 3837 (1989)
- 1.441 P.R.Varekamp, W.C.Simpson, D.K.Shuh, *et al.*, *Phys.Rev.*, **B50**, 14267 (1994)
- 1.442 A.Barrieri, G.Counturier, A.Elfairi, *et al.*, *Thin Solid Films*, **209**, 38 (1992)
- 1.443 I.Pollini, J.Thomas, B.Carricarburu, R.Mamy, *J.Phys.Cond.Matter*, **1**, 7695 (1989)
- 1.444 H.El Ramnani, R.Gagnon, M.Aubin, *Solid State Commun.*, **77**, 307 (1991)
- 1.445 V.Dimitrov, S.Sakka, *J.Appl.Phys.*, **79**, 1736 (1996)
- 1.446 H.Kaneko, F.Nagao, K.Miyake, *J.Appl.Phys.*, **63**, 510 (1988)
- 1.447 M.Khila, N.Rofail, *Radiochim.Acta*, **40**, 155 (1986)
- 1.448 O.Goede, W.Heimbrodt, M.Lamla, V.Weinhold, *Phys.Stat.Solids*, **146 b**, K65 (1988)
- 1.449 W.Hoenle, F.Furuseth, H.von Schnering, *Z.Naturforsch.*, **45 b**, 952 (1990)
- 1.450 J.C.Parker, D.J.Lam, Y.-N.Xu, W.Y.Ching, *Phys.Rev.*, **B42**, 5289 (1990)
- 1.451 H.Welkner, *Z.Naturforsch.*, **7a**, 744 (1952)
- 1.452 P.Manca, *J.Phys.Chem.Solids* **20**, 268 (1961)
- 1.453 R.Reddy, R.Viswanath, T.Rao, *Proc.Indian Natn.Sci.Acad.*, **A56**, 421 (1990)
- 1.454 X.Gong, F.Gao, T.Yamaguchi, H.Kan, M.Kumagawa, *Cryst.Res.Technol.*, **27**, 1087 (1992)
- 1.455 E.Mooser, W.B.Pearson, *J.Electronics*, **1**, 629 (1956)
- 1.456 J.Duffy, *J.Phys.*, **C13**, 2979 (1980)
- 1.457 Y.Makino, *Intermetallics*, **2**, 55 (1994)
- 1.458 E.Mooser, W.B.Pearson, *Acta Cryst.*, **12**, 1015 (1959)
- 1.459 У.Пирсон, *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*. М.: Мир, 1977
- 1.460 P.Villars, *J.Less-Common Met.*, **92**, 215 (1983); **99**, 33 (1983)
- 1.461 J.C.Phillips, *Helv.Phys.Acta*, **58**, 209 (1985)
- 1.462 F.Hooge, *Z.phys.Chem. NF*, **24**, 275 (1960)
- 1.463 Shimakawa, *J.Non-Cryst.Solids* **43**, 229 (1981)
- 1.464 С.С.Бацанов, *Ж.структ.хим.* **5**, 927 (1964)
- 1.465 С.С.Бацанов, *там же*, **12**, 883 (1971); *Ж.неорган.хим.* **24**, 282 (1979)
- 1.466 J.Suchet, *Chemical Physics of Semiconductors*. Princeton: Van Nostrand, 1965
- 1.467 J.C.Phillips, *Rev.Modern Phys.*, **42**, 317 (1970)
- 1.468 A.H.Nethercot, *Phys.Rev.Lett.*, **33**, 1088 (1974)
- 1.469 R.Poole, D.Williams, J.Riley, *et al.*, *Chem.Phys.Lett.*, **36**, 401 (1975)
- 1.470 E.C.M.Chen, W.E.Wentworth, J.A.Ayala, *J.Chem.Phys.*, **67**, 2642 (1977)
- 1.471 A.H.Nethercot, *Chem.Phys.*, **59**, 297 (1981)