

С.С.Бацанов

Структурная химия

Факты и зависимости

## Глава 2. Геометрическое строение вещества (продолжение)

### 2.9 Ионные радиусы

Межатомные расстояния в полярных веществах обычно описывают с помощью радиусов ионов, т.е. атомов, потерявших или присоединивших валентные электроны. В чистом виде ионы могут существовать только в плазме, в химических веществах ионных связей не существует, как будет показано в Главе 4. Поэтому понятие ионного радиуса является абстракцией, точнее – реперной точкой для описания идеального ионного состояния. Трудность определения радиуса иона, кроме условности этого понятия, заключается в наличии противоиона, в результате чего разделение межатомного расстояния на доли требует специальных допущений.

Первые ионные радиусы были определены Ланде [2.527] чисто геометрическим путём, а именно на основе структур, в которых анионы упакованы плотнейшим образом, а меньшие по размеру катионы располагаются в пустотах. Получив в качестве реперных значений радиусы некоторых ионов, остальные

величины были определены по аддитивности. Усреднённые радиусы анионов по Ланде таковы:  $F^-$  1.31,  $Cl^-$  1.78,  $Br^-$  1.96,  $I^-$  2.13,  $O^{2-}$  1.31,  $S^{2-}$  1.84,  $Se^{2-}$  1.92,  $Te^{2-}$  2.26 Å. Поскольку наименьшие катионы обладают наибольшим поляризующим действием (высокой электроотрицательностью), им соответствуют связи наименее ионные и это обстоятельство является слабым местом в методе Ланде.

Следующий шаг был сделан Вазашерной [2.528], который из рефрактометрических данных определил поляризуемости ионов и, используя теорию Клаузиуса-Мосотти ( $\alpha = r^3$ ) и межатомные расстояния в кристаллах, вычислил ионные радиусы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также кислорода (1.32 Å) и серы (1.69 Å). Таблицы Ланде и Вазашерны различаются в среднем на  $\pm 0.05$  Å, однако именно ионный радиус кислорода по Вазашерне вошёл в качестве исходного пункта в систему Гольдшмидта [2.530], которая долгое время считалась канонической, хотя попытки уточнить значения ионных радиусов не прекращались. Так, Захариазен [2.531] расширил базу данных и на основе ионных радиусов фтора (1.33 Å) и хлора (1.81 Å) и пересчитал радиусы ряда ионов. Позднее он же предложил систему ионных радиусов актинидов, вычисленных на основе  $r(F^-) = 1.33$  и  $r(O^{2-}) = 1.40$  Å [2.532]. Тенденция увеличения ионного радиуса кислорода отражает тот объективный факт, что наиболее ионным связям должны отвечать максимальные значения радиусов анионов; это привело в дальнейшем к использованию в качестве радиуса кислорода 1.49 Å [2.533].

В настоящее время общепринятой является система ионных радиусов Шэннона и Приюита [2.534-2.536], основанная на  $r(O^{2-}) = 1.40$  Å (табл. 2.65).

Таблица 2.65 Система кристаллохимических (верхние строчки) и реальных (нижние строчки) радиусов ионов (Å) для  $N_c = 6$

+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	-1	-2
Li	Be	B	C	N	O	F	F	O
0.76	0.45	0.27	0.16	0.13	0.09	0.08	1.33	1.40
0.92	0.69	0.6	0.45	0.41	0.39	0.37	1.12	1.16
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Cl	S
1.02	0.72	0.54	0.40	0.38	0.29	0.27	1.81	1.84
1.18	1.02	0.92	0.8	0.7	0.6	0.56	1.64	1.58
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn		
1.38	1.00	0.74	0.60	0.54	0.44	0.46		
1.45	1.26	1.06	0.94	0.84	0.91 <sup>a</sup>	0.90 <sup>a</sup>		
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Br	Se
0.77	0.74	0.62	0.53	0.46	0.42	0.39	1.96	1.98
1.10	1.07	1.00	0.90	0.88	0.85	0.82	1.79	1.74
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc		
1.52	1.18	0.90	0.72	0.64	0.50	0.56		
1.56	1.38	1.14	1.02	0.92	0.85	1.01 <sup>a</sup>		
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	I	Te
1.15	0.95	0.80	0.69	0.60	0.56	0.53	2.20	2.21
1.24	1.20	1.16	1.04	0.98	0.95		2.02	1.92

Cs 1.67 1.68	Ba 1.35 1.42	La 1.03 1.20	Hf 0.71 1.04	Ta 0.64 0.95	W 0.60 0.90	Re 0.53 1.04 <sup>a</sup>
Au 1.37 1.26	Hg 1.02 1.34	Tl 0.88 1.20	Pb 0.78 1.12	Bi 0.76 1.0	Po 0.67	At 0.62

a) для иона  $M^{4+}$

Таблица 2.66 Дополнение к системе Шэннона-Приюита

A	Z, N <sub>c</sub>	r <sup>±</sup>	A	Z, N <sub>c</sub>	r <sup>±</sup>	A	Z, N <sub>c</sub>	r <sup>±</sup>		
Ag	+2 4 <sup>a</sup>	0.79	Hg	+1 6	1.19	Pm	+3 6	0.97		
	+2 6	0.94		+5 3 <sup>c</sup>	0.44		Po	+4 6	0.94	
	+3 4 <sup>a</sup>	0.67		+5 6	0.95		Pr	+4 6	0.85	
Am	+2 8	1.26	Ir	+3 6	0.68	Pt	+2 4 <sup>a</sup>	0.60		
	+3 6	0.98		+4 6	0.62		+2 6	0.80		
	+4 6	0.85		+5 6	0.57		+4 6	0.62		
As	+3 6	0.58	Mn	+2 6	0.83	Pu	+3 6	1.00		
	+3 4 <sup>a</sup>	0.68		+3 6	0.64		+4 6	0.86		
	Au	+3 6		0.85	+4 6		0.53	+5 6	0.74	
Bi	+3 6	1.03		+5 4	0.33	+6 6	0.71			
	Bk	+3 6		0.96	+6 4	0.26	Re	+4 6	0.63	
		+4 6		0.83	+7 4	0.25		+5 6	0.58	
Br		+3 4 <sup>a</sup>	0.59	Mo	+3 6	0.69		+6 6	0.55	
	+5 3 <sup>b</sup>	0.31	+4 6		0.65	+7 4	0.38			
	Ce	+3 8	1.14		N	+5 6	0.61	Rh	+3 6	0.66
Cf		+3 6	0.95	Nb		-3 4	1.46		+4 6	0.60
		+4 6	0.82			+3 6	0.16		+5 6	0.55
	Cl	+5 3 <sup>c</sup>	0.12		Nd	+3 6	0.72	Ru	+3 6	0.68
Cm		+3 6	0.97	+4 6		0.68	+5 6		0.62	
		+4 6	0.85	+2 8		1.29	+7 4		0.38	
	Co	+2 6	0.74	Ni	+2 4 <sup>a</sup>	0.49	S	+8 4	0.36	
+3 6		0.61	+2 6		0.69	+4 6		0.37		
+4 6		0.53	+3 6		0.60	Sb		+3 4 <sup>b</sup>	0.76	
Cr	+2 6	0.80	Np	+4 6	0.48		+3 6	0.76		
	+3 6	0.62		+2 6	1.10		+3 6	0.76		
	+5 4	0.34		+3 6	1.01	+4 6	0.50			
Cu	+5 6	0.49		+4 6	0.87	Sm	+2 8	1.27		
	+6 4	0.26		+5 6	0.75		+4 6	0.68		
	Dy	+2 4		0.26	+7 6		0.71	+5 8	0.74	
Eu		+2 4	0.26	O	-2 2	1.35	Tb	+4 6	0.76	
		+2 6	0.57		-2 3	1.36		+4 6	0.64	
	+2 8	1.19	-2 4		1.38	+4 6		0.97		
F	-1 2	1.28	Os	-2 8	1.42	Th	+4 6	0.94		
	-1 3	1.30		+4 6	0.63		Ti	+2 6	0.86	
	-1 4	1.31		+5 6	0.58			+3 6	0.67	
Ge	+2 6	0.73		+6 6	0.54	Tl		+1 6	1.50	
	P	+3 6		0.44	+7 6		0.52	+2 6	1.03	
					+8 4		0.39	U	+3 6	1.02
			+3 6	0.89						

	-1 8	1.35	Pa	+3 6	1.04	V	+5 6	0.76
	-1 9	1.36		+4 6	0.90		+6 6	0.73
	-1 12	1.38		+5 6	0.78		+2 6	0.79
Fe	+2 4 <sup>a</sup>	0.64	Pb	+2 4 <sup>b</sup>	0.98	Xe	+3 6	0.64
	+2 6	0.78		+2 6	1.19		+4 6	0.58
	+4 6	0.58		Pd	+2 4 <sup>a</sup>		0.64	+5 6
+6 4	0.25	+3 6	0.76		Yb	+8 6	0.48	
Ge	+2 6	0.73	+4 6	0.62		+2 6	1.02	

a) квадрат, b) пирамида, c) плоский треугольник

Из полуэмпирических оценок ионных радиусов прежде всего следует отметить работу Полинга [2.537], который предложил делить межэлектронные расстояния в кристаллах щелочных галогенидов, состоящих из изоэлектронных ионов ( $Na^+F^-$ ,  $K^+Cl^-$ ,  $Rb^+Br^-$ ,  $Cs^+I^-$ ), обратно пропорционально эффективным зарядам их ядер в соответствии с уравнением (2.14). Таким путём были получены значения ионных радиусов  $K^+$  1.33,  $Cl^-$  1.81,  $Rb^+$  1.48,  $Br^-$  1.95,  $Cs^+$  1.69,  $I^-$  2.16 Å, а по аддитивности – радиусы  $F^-$  и  $O^{2-}$ , равные соответственно 1.36 и 1.40 Å. Эти величины являются обоснованием эмпирических ионных радиусов и последняя система Брауна [2.538], полученная минимизацией расхождений расчётных и опытных значений межэлектронных расстояний в кристаллах, оказалась ближе всего к таблице Полинга.

Третьим способом независимого определения ионных радиусов является использование ковалентных радиусов для характеристики электронной плотности атома с дальнейшим изменением её в чисто ионное состояние. В рамках метода Сандерсэна, который будет рассмотрен позднее, удастся получить ионные радиусы в хорошем согласии с эмпирическими значениями [2.539].

Метод Сандерсэна позволил объяснить, почему независимые методы дают близкие значения ионных радиусов, которые хорошо описывают межэлектронные расстояния в тех соединениях, где связи заведомо не являются чисто ионными. Изменение радиуса атома металла по мере его ионизации показало (рис.8), что  $r_c$  вначале очень быстро уменьшается и при полярности связи, обычной для кристаллов неорганических соединений (~70%), радиус атома приближается к размеру катиона. Учитывая противоположный характер изменения радиуса атома неметалла при ионизации, становится

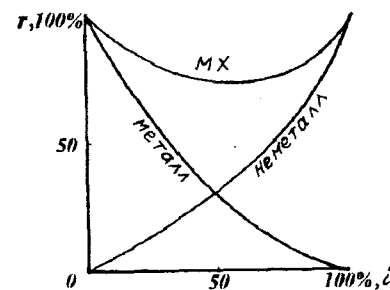


Рис.8 Изменение размеров атомов по мере ионизации

ясной причина противоречия в изменениях длин связей в органических и неорганических веществах при повышении ионности связи (в первых по уравнению Шомакера-Стивенсона происходит сокращение расстояния, а в неорганических кристаллах – повышение координационного числа и следовательно – ионности связи, увеличивает его). Как видно из рис.8, увеличение ионности в “ковалентной” части сопровождается укорочением связи, а в полярной области – увеличением [2.499].

Начиная с 50-х годов, появились работы по экспериментальному определению эффективных ионных радиусов, как областей атома, ограниченных минимальной электронной плотностью на линии связи. В работе Витте и Вельфеля [2.540] было показано, что в кристаллической структуре NaCl минимум электронной плотности лежит на расстоянии 1.17 Å от ядра атома Na и 1.64 Å от ядра атома Cl. Эту точку и можно считать реальной границей между ионами. Распределение электронной плотности в кристаллах в дальнейшем изучалось на многих объектах и было установлено, что катионы в обычных координационных кристаллах обладают симметричной электронной структурой и достаточно стабильными значениями радиусов в различных соединениях, тогда как радиусы анионов в значительно большей степени зависят от катионов, с которыми они связаны. Этот результат непосредственно вытекает из кривых на рис.7. В работах Джонсона [2.541,2.542] систематизированы многочисленные данные по реальным радиусам ионов ( $r^*$ ) в кристаллах, скорректированные квантово-химическими расчётами и сопоставлениями с межатомными расстояниями в металлах (обзор более поздних исследований см. в [2.543]). Система экспериментальных радиусов по Джонсону с некоторыми добавлениями, сделанными на основании более поздних работ, представлена в нижних строчках табл. 2.65.

Универсальность реальных ионных радиусов по Джонсону можно оценить сравнением с результатами определения соответствующих радиусов для силикатов [2.544,2.545]. Экспериментальные радиусы катионов в силикатах отличаются от значений Джонсона (как правило, в большую сторону, на ~ 0.1 Å), поэтому  $r^*$  в табл.2.65 имеют точность  $\pm 0.05$  Å. Более поздние данные по реальным радиусам см. в [2.546-2.550].

Превышение экспериментальных радиусов над кристаллохимическими значениями можно объяснить влиянием кристаллического поля, которое сказывается в уменьшении размеров анионов и увеличении радиусов катионов из-за действия окружающих их зарядов. Альтернативным объяснением является отклонение характера химической связи от чисто ионного типа, что приводит к увеличению числа электронов в области катиона и соответствующему уменьшению – в области аниона. Джонсон [2.541] установил, что реальные радиусы анионов линейно зависят от силы поля соответствующих катионов и экстраполяцией получил радиусы для нулевой силы поля, т.е. для чисто ионного состояния (табл. 2.67).

Таблица 2.67 Предельные значения радиусов (Å) анионов

Анион	[2.541]	[2.551]	[2.552]	Среднее
F	1.90	1.60	1.99	1.83
Cl	2.35	2.17	2.33	2.28
Br	2.53	2.35	2.42	2.43
I	2.76	2.64	2.60	2.67
O	2.46	1.68	1.96	2.03
S	2.68	2.21	2.26	2.38
Se	2.80	2.38	2.33	2.50
Te	3.01	2.65	2.47	2.71

К вычислению этих характеристик можно подойти и с другой стороны. В твёрдых растворах замещения, например в KBr-KI, по мере увеличения концентрации более крупного атома (I) конкуренция меньшему по размеру атому (Br) в оттягивании электронов от металла ослабевает и связь K-Br становится более ионной. Поскольку атомы брома и йода в рассматриваемой системе статистически перемешаны, увеличение концентрации йода будет вызывать увеличение размера иона брома. В системе KBr-KCl по мере замещения атомов хлора на бром будут происходить такие же процессы в отношении ионности и длины связи K-Cl. Таким образом, при бесконечных разбавлениях в твёрдых растворах MX-MY ионный радиус меньшего атома сравняется с радиусом большего иона. Аналогичный подход к твёрдым растворам с замещением в металлической подрешётке приводит к приближению более крупного катиона к размеру меньшего. Поскольку в соответствии с критерием Гольдшмидта изоморфное замещение ионов происходит в пределах 15% различия их радиусов, в [2.551] было предложено для получения предельных радиусов умножить кристаллохимический радиус аниона на 1.15, а катиона – на 0.85. Однако в последнее время экспериментальная техника раздвинула пределы смесимости изоструктурных соединений, о чём подробнее будет сказано ниже, и теперь мы имеем право изменить корректировочный фактор до 1.2 для анионов и 0.8 для катионов. Вычисленные таким образом предельные значения радиусов анионов приведены в табл.2.67 со ссылкой на [2.551].

Хорошее приближение к предельным значениям радиусов анионов можно получить из расстояний анион-анион в структурах галогенидов рубидия и халькогенидов бария, кристаллизующихся в структуре NaCl [2.552].

Предельные величины ионных радиусов нельзя непосредственно использовать для вычислений межатомных расстояний в кристаллах с промежуточным характером связи, но они могут оказаться полезными для теоретических оценок ионного состояния вещества.

Зависимость ионных радиусов от координационного числа существенно различна для анионов и катионов. Так, по Шэннону радиусы ионов (Å) изменяются следующим образом

$N_c$	2	3	4	6	8	9	12
$F^-$	1.285	1.30	1.31	1.33	1.35	1.36	1.38
$O^{2-}$	1.35	1.36	1.38	1.40	1.42	1.43	1.45
$OH^-$	1.32	1.34	1.35	1.37			
$Ag^+$	0.67		1.00	1.15	1.28		
$Na^+$			0.99	1.02	1.18	1.24	1.39

Как видно, радиусы анионов (как и ковалентные радиусы неметаллов) изменяются с координацией значительно меньше, чем радиусы катионов. Хотя Полинг и Захариазен не делали между ними различий, можно указать на резкое увеличение критического отношения радиусов катионов ( $r^+$ ) и анионов ( $r^-$ ) при увеличении  $N_c$ :

$N_c$	3	4	6	8	12
$r^+/r^-$	0.15	0.22	0.41	0.73	1.37

которое может иметь место только при условии, что размер катиона возрастает

значительно быстрее, чем размер аниона.

Прямая экспериментальная оценка ионных радиусов оказалась возможной из спектроскопических данных для радикалов и вдв молекул. Так, в работе [2.553] из структур радикалов  $X_2^-$ , где X – галоген, были определены радиусы ионов:  $F^-$  1.21,  $Cl^-$  1.63,  $Br^-$  1.71 и  $I^-$  1.90 Å, которые соответствуют  $N_c = 1$ . Эти величины близки к значениям ионных радиусов, вычисленных из длин связей в молекулах NaF, KCl, RbBr, CsI методом Полинга с помощью  $Z^*$  изоэлектронных ионов:  $F^-$  1.14,  $Cl^-$  1.54,  $Br^-$  1.64,  $I^-$  1.84 Å. Суммируя эти результаты, получаем следующие «молекулярные» радиусы:  $F^-$  1.2,  $Cl^-$  1.6,  $Br^-$  1.7,  $I^-$  1.9, с помощью которых из длин связей галогенидов молекул металлов 1-й группы по аддитивности получаем для:  $Li^+$  0.4,  $Na^+$  0.8,  $K^+$  1.1,  $Rb^+$  1.2,  $Cs^+$  1.3,  $Cu^+$  0.5,  $Ag^+$  0.7,  $Tl^+$  0.9 Å.

В изученной недавно молекуле Ag.NaCl [2.554] из расстояния Ag...Na следует, что радиус натрия в молекуле NaCl равен 0.96 Å. Хотя это значение близко к ионному радиусу Na, в действительности оно отвечает размеру атома натрия с промежуточным характером связи (в дальнейшем будет показано, что степень ионности здесь ~ 75%). Недавно были изучены комплексы Ag.AgX [2.555]. Из расстояний Ag...Ag в Ag.AgCl и Ag.AgBr, равных соответственно 2.60 и 2.64 Å, получаем описанным выше методом радиусы  $Ag^+$  0.64 и 0.67 Å.

Вообще говоря, применение ионных радиусов для расчёта межатомных расстояний даёт примерно такие же результаты, что и система ковалентных радиусов. Это понятно, т.к. обе системы в значительной мере выведены с помощью аддитивных расчётов из одних и тех же длин связей. Отсюда следует, что между ионными и ковалентными радиусами должно существовать соотношение

$$r_{an} - r_{cov} = r_{cov} - r_{cat} \quad (2.29)$$

Действительно, Полинг [2.479] установил, что радиусы анионов примерно равны вдв радиусам и на ~ 0.8 Å превышают соответствующие ковалентные радиусы, а согласно Слэйтеру [2.476] радиусы катионов примерно на такую же величину меньше атомных радиусов. Близость анионного и вдв радиусов вполне понятна, т.к. оба определяются размерами заполненных  $p$ -орбиталей, равенство же (2.29) требует специального объяснения. Дело в том, что глубина изменений электронной структуры при образовании катиона и аниона совершенно различна: в первом случае уменьшается число электронных слоёв, соответственно резко уменьшается экранировка ядра и растёт его  $Z^*$ , во втором – главное квантовое число не изменяется, а  $Z^*$  уменьшается всего на константу экранирования одного или двух внешних электронов, т.е. весьма незначительно. Поэтому казалось бы изменение радиуса атома при его превращении в катион или анион должно существенно различаться.

Однако противоречие исчезает, если учесть, что в ковалентно-связанном атоме  $Z^*$ , действующий на валентный электрон, близок к удвоенному  $Z^*$  изолированного атома, поэтому разница эффективных зарядов ядер для правой части уравнения (2.29) оказывается примерно такой же, как и для левой.

Сам факт наличия у атомов определённых размеров объяснение в квантовой химии. Так, Политцер и Парр [2.556] квантово-механическими расчётами установили, что профиль электронной плотности атома имеет излом-

минимум, который можно рассматривать в качестве границы между внутренней (остовом) и внешней (валентными электронами) частями атома. Этот результат был подтверждён в работах [2.557-2.561]. В статье [2.562] были приведены не только размеры остовов, но и радиусы сфер атомов, где химический потенциал равен электростатическому потенциалу свободного атома; именно эти радиусы оказались пропорциональны ковалентным радиусам элементов.

Однако, наиболее объективные характеристики линейных размеров атомов, полученные квантово-механическими методами, относятся к расстояниям от ядра до максимума электронной плотности соответствующей орбитали. Впервые такие расчёты выполнил Слэйтер [2.476], затем появились работы Уэбера и Кромера [2.563], Блоха и Симонса [2.564], Козна и сопр. [2.565-2.567] и Джангули [2.568,2.569]. Эти характеристики получили название орбитальных радиусов и использовались для уточнения атомных радиусов и непосредственного вычисления межатомных расстояний и в различных теоретических целях. Поскольку орбитальные радиусы «катионов» больше, чем «анионов» это обстоятельство рассматривается некоторыми авторами, как аргумент в пользу интерпретации структуры соединения в виде плотнейшей упаковки катионов и тогда описанное выше подобие металлической решётки в структурах соединения и чистого металла становится понятным.

## 2.10 Геометрические электроотрицательности

Энергия взаимодействия эффективного заряда ядра с электроном, пропорциональная  $Z^*/r^n$ , должна характеризовать притяжение валентных электронов к атому в химической связи, т.е. его электроотрицательность. Развитие геометрической концепции ЭО шло по пути подбора значений степени при ковалентном радиусе, чтобы получить наилучшее соответствие с термохимическими ЭО. Краткая хронология работ по геометрическому определению ЭО приведена в табл.2.68, где даны как пионерские работы (год слева в первой колонке), так и последующие исследования с частными изменениями (год в правой стороне). Подробную историю вопроса см. в обзорах [2.570-2.572].

Таблица 2.69 Развитие геометрической концепции электроотрицательностей

Год	Авторы	Формула	Примечания
1942	Лиу	$X = a(N^* + b)/r^{2/3}$	$N^*$ – число $e^-$ -оболочек
1946	Горди	$X = a(n + b)/r + c$	$n$ – число $e^-$
1957	Уилмшерст		применена к радикалам
1965	Иан		“ “
1966	Чандра		“ “
1968	Филлипс		“ полупроводникам
1979	Рэй,Сэмюэл,Парр		учтена кратность связи
1982	Инамото,Масуда		“ полярность связи
1983	Овада	“ главное кв.число	
1951	Котрелл, Саттон	$X = a(Z^*/r)^{1/2} + b$	размерность $E^{1/2}$
1989	Жанг, Козн		$Z^*$ и $r$ – вычислены теоретически
1993	Бацанов		для норм. и вдв молекул

1952	Сандерсэ	$X = a(N/r^3) + b$	$N = \sum \bar{e}$
1980	Аллен, Хью		для редких газов
1955	Причард, Скиннер	$X = a(Z^*/r) + b$	$Z^*$ по Слэйтеру
1964	Бацанов		уточнены $Z^*$
1971	Бацанов		$Z^*$ валентных состояний
1975	Бацанов		для кристаллов
1980	Аллен, Хью		для редких газов
1956	Вильямс	$X = a(n/r)^b$	$n$ – число валентных ес
1958	Оллред, Рохов	$X = a(Z^* - b)r^2 + c$	$Z^*$ по Слэйтера
1964	Бацанов		уточнены $Z^*$
1971	Бацанов		$Z^*$ валентных состояний
1975	Бацанов		для кристаллов
1977	Манде		$Z^*$ экспериментальный
1980	Аллен, Хью		для редких газов
1981	Бойд, Маркус		$b$ – вычислена ab initio
1982	Жанг		$Z^*$ экспериментальный
1978	Бацанов	$X = a(N_e^{1/3}) / r$	$N_e$ – число внешних ес
1986	Горбунов, Каганюк		$r$ – вычислен ab initio
1990	Нагле	$X = a(N/\alpha)^{1/3} + b$	$\alpha$ – поляризуемость

Обозначение:  $e$  – это электрон

Как видно, чаще всего использовались уравнения с радиусами в степени 1/2, 1 и 2 (формулы Коттрелла-Саттона, Горди и Оллреда-Рохова). Поэтому в табл. 2.69 выписаны значения ЭО, вычисленные по этим основным формулам:

$$\chi_1 = \gamma (Z^*/r)^{1/2} \quad (2.30)$$

$$\chi_2 = aZ^*/r + b \quad (2.31)$$

$$\chi_3 = c(Z^* - d)/r^2 + e \quad (2.32)$$

где  $\gamma, a, b, c, d, e$  – константы из [2.573-2.575] и  $r$  – ковалентный радиус.

Таблица 2.69 Геометрические электроотрицательности (верхние строчки для молекулярного, нижние – для кристаллического состояния);  $N$  2.2

Li	Be	B	C	N	O	F			
0.98	1.52	2.03	2.56	3.05	3.42	3.88			
0.32	0.96	1.68	2.02	2.89	3.20	3.55			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
0.98	1.28	1.57	1.89	2.19	2.56	2.89			
0.33	0.64	1.32	1.49	2.12	2.46	2.73			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr <sup>c</sup>	Mn <sup>c</sup>	Fe <sup>c</sup>	Co <sup>c</sup>	Ni <sup>c</sup>
0.85	1.08	1.39	1.62	1.54	1.63	1.73	1.74	1.88	1.98
0.29	0.54	0.92	1.27	1.33	1.03	1.08	1.06	1.15	1.22
Cu <sup>a</sup>	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
1.64	1.72	1.87	2.08	2.23	2.48	2.78			
0.69	1.12	1.56	1.64	2.16	2.40	2.63			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru <sup>d</sup>	Rh <sup>d</sup>	Pd <sup>d</sup>
0.82	1.01	1.26	1.44	1.56	1.73	1.76	1.85	1.96	1.95
0.30	0.53	0.84	1.14	1.36	1.68	1.72	1.46	1.56	1.51

Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
1.53	1.62	1.68	1.88	1.98	2.16	2.42			
0.58	1.05	1.42	1.46	1.92	2.08	2.28			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os <sup>d</sup>	Ir <sup>d</sup>	Pt <sup>d</sup>
0.78	0.98	1.20	1.54	1.57	1.78	1.90	1.98	2.02	2.05
0.28	0.52	0.81	1.22	1.35	1.73	1.86	1.53	1.57	1.60
Au <sup>b</sup>	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U			
1.68	1.84	1.72	1.87	1.95	1.40	1.44			
0.74	1.16	1.45	1.46	1.90	1.21	1.25			

a)  $v = 1$ , для  $v = 2$   $\chi = 2.11$  для молекулы и 1.15 – для кристалла; b)  $v = 1$ , для  $v = 3$   $\chi = 2.29$  для молекулы и 1.61 – для кристалла; c)  $v = 3$ ; d)  $v = 4$

Ещё одним достаточно популярным методом вычисления геометрических ЭО является процедура, предложенная Сандерсэном [2.494, 2.576-2.580]. Он нашёл, что электронная плотность атома ( $\rho_a = N/V$ , где  $N$  – атомный номер) изменяется симбатно ЭО. Отношение  $\rho_a$  к электронной плотности изоэлектронного атома типа инертного газа (вычисленной интерполяцией по характеристикам реальных атомов такого типа) Сандерсэном назвал “отношением стабильности”, SR. Эти величины связаны с ЭО по Полингу соотношением

$$\chi^{1/2} = 0.21SR + 0.77 \quad (2.33)$$

Вычисленные по этому уравнению значения ЭО удовлетворительно согласуются с другими методами расчёта, но в ряде случаев (особенно для d,f-элементов) они существенно выше, а для элементов 5b-7b подгрупп даже дают неправильный относительный порядок величин. Попытка уточнения за счёт более корректного вычисления электронной плотности гипотетических атомов инертных газов [2.581] привела только к частичному улучшению.

Причина указанного недостатка заключается в том, что в методе Сандерсэна не делается различий между внешними и внутренними электронами, хотя очевидно, что плотность их «упаковки» в атоме различна из-за резкого увеличения  $Z^*$  по мере приближения к ядру. Более правильно использовать для вычисления ЭО электронную плотность внешней оболочки. Для этого из объёма атома вычитается объём остова ( $V_o$ ) и полученная разность ( $V_e$ ) используется для вычисления плотности валентного облака ( $\rho_e$ ):

$$\rho_e = Z / V_e \quad (2.34)$$

Предполагая, что внешние электроны атома одинаковым образом участвуют в связи, мы можем представить их в виде газа Ферми и тогда энергия электронов

$$E_e \sim \rho_e^{2/3} \quad (2.35)$$

и поскольку ЭО пропорциональна  $E_e^{1/2}$ , окончательно получаем

$$\chi_4 = c \rho_e^{1/3} \quad (2.36)$$

В работе [2.582] для вычисления объёмов атомов и их остовов использовались орбитальные радиусы, позднее та же идея была реализована в [2.583]. Однако описанный приём можно осуществить и при использовании чисто экспериментальных характеристик атомов, а именно – ковалентных радиусов (таблица 2.60) для определения  $V_o$  и реальных ионных радиусов (таблица 2.65) для вычисления  $V_e$ . Результаты таких расчётов, усреднённые вместе с вычислениями  $\chi_1, \chi_2$  и  $\chi_3$ , приведены в верхних строчках табл. 2.69.

Эти характеристики соответствуют  $\sigma$ -связям. Для вычисления ЭО атомов в кратных связях в уравнения  $\chi_1 \div \chi_4$  надо подставить радиусы атомов в кратных связях (табл.2.61) и затем ввести поправку (в соответствии с размерностью ЭО) на изменение энергии кратной связи ( $E_{\pi}$ ) по отношению к одинарной ( $E_{\sigma}$ ):  $\gamma = (E_{\pi} / E_{\sigma})^{1/2}$ . По данным таблиц 1.15 и 1.16  $\gamma$  для C, N, O, S соответственно равна 0.788, 1.198, 1.262, 0.777. Отсюда  $X_{C-} = 2.2$ ,  $X_{N-} = 4.2$ ,  $X_{O-} = 5.2$  и  $X_{S-} = 2.2$ , т.е. в случае углерода и серы при образовании  $\pi$ -связей ЭО уменьшается, а в случае азота и кислорода – растёт. Зависимость ЭО углерода от кратности связи была установлена в [2.584], а затем уравнение (2.31) было применено к кратным связям в [2.585], где коэффициент  $a$  уменьшался по мере увеличения порядка связи  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  в последовательности  $0.484 \rightarrow 0.354 \rightarrow 0.273$ . ЭО углерода для  $\pi\sigma$ - и  $\text{dis}\sigma$ -связей соответственно равна 2.65 и 3.00 [2.479]. С этим выводом согласуются данные по ЭО радикалов, имеющих кратные связи: табл.2.70 содержит усреднённые результаты работ [2.586,2.587], причём величина ЭО соответствует атома, находящегося с левой стороны радикала.

Таблица 2.70 Геометрические ЭО радикалов

R	X	R	X	R	X	R	X
CF <sub>3</sub>	3.1	CHCH <sub>2</sub>	2.8	NH <sub>2</sub>	3.0	OH	3.5
CCl <sub>3</sub>	2.7	CCH	3.1	NO <sub>2</sub>	3.4	SH	2.6
CBF <sub>3</sub>	2.6	CN	3.2	NCO	3.5		
CH <sub>3</sub>	2.4			NCS	3.5		

Для вычисления ЭО атомов в кристаллическом состоянии необходимо использовать кристаллические ковалентные радиусы (табл.2.60), учесть изменение  $Z^*$  и кратности связи при увеличении координационного числа. Простейший способ вычисления  $Z^*$  в кристалле состоит в учёте внешнего экранирования (см.табл.1.5): в бинарных соединениях атом металла понижает свой  $Z^*$  на величину  $0.1(N_c - v)$ , а неметалл – повышает в такой же пропорции. Изменение кратности связи в кристаллическом состоянии можно учесть умножением величин  $X_1 \div X_4$  на  $(v / N_c)^{1/2}$  поскольку  $Z^*$  в каждой связи взаимодействует не с целым электроном, а с долей, равной  $v / N_c$ . В случае неметаллов, у которых все внешние электроны становятся равноправными в структурах координационных кристаллов,  $v / N_c = 1$ . Очевидно, что влияние кристаллического поля быстро уменьшается по мере увеличения валентности атомов и уменьшения их координационного числа. Результаты таких вычислений приведены в табл.2.69 во вторых строчках, причём для элементов 4b-подгруппы приведены ЭО для октаэдрических структур, поскольку тетраэдрическая координация у них соответствует нормальной ковалентной связи. ЭО галогенов и халькогенов для октаэдрической и тетраэдрической координации практически одинаковы. Этот подход к вычислению геометрических ЭО атомов в кристаллах описан в [2.588, 2.488].

Кристаллические ЭО, помимо указанных работ, приведены также в статьях Филлипса [2.589-2.591], хотя этим термином автор не пользуется. Согласно Филлипсу электроны в полупроводниковых кристаллах можно считать металлоподобными (плазменными), откуда следует, что

$$\chi = 3.6(Z/r)f + 0.5 \quad (2.37)$$

где  $f$  – фактор экранирования Томаса-Ферми. Постоянные 3.6 и 0.5 выбраны для согласования со шкалой Полинга по C и N, причём для других элементов b-подгрупп получились величины, близкие к кристаллическим ЭО. Отметим также работы Петифора [2.592,2.593], который предложил «химическую» шкалу ЭО, позволяющую наилучшим образом описывать кристаллические структуры (табл. 2.71).

Таблица 71 «Химическая шкала» электроотрицательностей для кристаллов

A	$\chi$	A	$\chi$	A	$\chi$	A	$\chi$
Li	0.45	B	2.00	N	3.00	F	4.00
Na	0.40	Al	1.66	P	2.18	Cl	2.70
K	0.35	Ga	1.68	As	2.16	Br	2.64
Rb	0.30	In	1.60	Sb	2.08	I	2.56
Cs	0.25	Tl	1.56	Bi	2.04	Mn	0.9
Cu	1.20	Sc	0.67	V	0.84	Tc	0.93
Ag	1.18	Y	0.66	Nb	0.82	Re	0.94
Au	1.16	La	0.70	Ta	0.83	Fe	0.99
Be	1.50	C	2.50	O	3.50	Co	1.04
Mg	1.28	Si	1.94	S	2.44	Ni	1.09
Ca	0.60	Ge	1.90	Se	2.40	Ru	1.00
Sr	0.55	Sn	1.84	Te	2.32	Rh	1.06
Ba	0.50	Pb	1.80	Po	2.28	Pd	1.12
Zn	1.44	Ti	0.79	Cr	0.89	Os	0.99
Cd	1.36	Zr	0.76	Mo	0.88	Ir	1.05
Hg	1.32	Hf	0.77	W	0.88	Pt	1.10

При сравнение таблиц 2.69 и 2.71 видна близость значений ЭО атомов в кристаллическом состоянии, полученных разными способами.

Таким образом, переход из молекулярного в кристаллическое состояние ЭО металлов уменьшаются тем больше, чем меньше их валентность, а ЭО неметаллов изменяются незначительно, в результате чего полярность связей атомов в кристаллах возрастает в полном соответствии с экспериментальными данными.

Понятие электроотрицательности может быть применено и к вdw атомам, т.е. атомам в нейтральных молекулах, которые играют роль лигандов в комплексных соединениях. Обычно не делается различий в полярности нормальных и донорно-акцепторных связей, хотя их длины могут заметно различаться. В работе [2.573] вычислены ЭО вdw атомов по уравнению (2.30), предполагая в данном случае  $v = 0$ ; в настоящей книге ЭО рассчитаны по вdw радиусам (табл.2.62) для всех элементов по уравнениям (2.30)–(2.32) и (2.36), усреднённые значения которых приведены в табл.2.72. Эти величины хорошо коррелируют с ЭО вdw атомов, вычисленными из потенциалов ионизации и сродства к электрону соответствующих молекул (см.[2.573]).

Таблица 2.72 Электроотрицательности ван дер Ваальсовых атомов

A	$\chi$	A	$\chi$	A	$\chi$	A	$\chi$
Li	0.73	B	1.08	N	1.38	F	1.67
Na	0.76	Al	1.02	P	1.25	Cl	1.49
K	0.67	Ga	1.14	As	1.27	Br	1.52
Rb	0.68	In	1.08	Sb	1.23	I	1.41
Cs	0.66	Tl	1.12	Bi	1.22	Mn	1.07
Cu	1.03	Sc	0.90	V	1.02	Tc	1.12
Ag	0.96	Y	0.90	Nb	1.00	Re	1.16
Au	1.16	La	0.86	Ta	1.03	Fe	1.12
Be	0.94	C	1.24	O	1.56	Co	1.14
Mg	0.90	Si	1.11	S	1.38	Ni	1.16
Ca	0.79	Ge	1.20	Se	1.45	Ru	1.14
Sr	0.79	Sn	1.18	Te	1.35	Rh	1.19
Ba	0.75	Pb	1.18	Cr	1.04	Pd	1.20
Zn	1.06	Ti	0.99	Mo	1.08	Os	1.21
Cd	1.04	Zr	0.99	W	1.12	Ir	1.23
Hg	1.08	Hf	1.02			Pt	1.23

### 2.11 Изоморфизм и полиморфизм кристаллов

Явление изоморфизма открыто в 1819 г. Митчерлихом и с тех пор интенсивно изучается ввиду его большого практического значения. Историю вопроса и фактический материал можно найти в обзорах [2.594-2.598], здесь же мы рассмотрим лишь структурный аспект.

Различают два типа изоморфизма: твёрдые растворы замещения и внедрения. Для первого типа Гольдшмидтом было установлено, что:

1. Атомы замещают друг друга, когда их размеры не отличаются больше, чем на 15%, причём преимущество имеет меньший атом.

2. Для замещения необходима (при соблюдении размерного фактора) близость природы химической связи в компонентах раствора.

3. При нагревании изоморфизм усиливается.

Эти правила в дальнейшем уточнялись и модифицировались. Отметим предложение Поваренных (1966) использовать в качестве критерия разницу не атомных радиусов, а межатомных расстояний, чтобы иметь дело только с экспериментальными характеристиками. Однако, понятие ионного радиуса в ряде случаев оказывается более полезным. Так, в системе MgO - CaO взаимная растворимость наблюдается при 1600° С, в MgCO<sub>3</sub> - CaCO<sub>3</sub> при 500°С, в Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - MgCaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> непрерывный ряд твёрдых растворов образуется уже при комнатной температуре, тогда как длины одинаковых связей М-О во всех соединениях близки, а радиусы анионов в указанном ряду возрастают очень резко.

Термодинамически правила Гольдшмидта можно описать работой смешения ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ), которая согласно Урусову [2.595] является функцией эффективных зарядов ( $e^*$ ) и ионных радиусов ( $r_i$ ) замещающих атомов:

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_1 x_2 [k(\Delta e^*)^2 + m(\Delta r_i)^2] \quad (2.38)$$

где  $x$  – концентрация компонентов смеси,  $\Delta e^*$  и  $\Delta r_i$  – разности эффективных зарядов и ионных радиусов,  $k$  и  $m$  – константы. Соответствие расчётов  $\Delta H_{\text{mix}}$  с опы-

том зависит от точности определения величин зарядов и радиусов и от влияния других факторов, которые не учитываются уравнением (2.38), а именно металлности связи и отклонения реальных радиусов от чисто ионных значений. Вместе с тем, остаётся открытым вопрос: в чём основная причина термодинамической выгоды образования твёрдых растворов замещения, происходящих как правило с увеличением объёма.

В нашей работе [2.597] был развит динамический подход к выяснению причин и результатов образования твёрдых растворов. Поскольку в процессе тепловых колебаний атомов происходит изменение длин их связей, замещение атомов в этих пределах пройдёт для решётки «незамеченным». При нормальных температурах амплитуды тепловых колебаний составляют примерно 10% от длины связи [2.598], при температуре плавления в соответствии с критерием Линдемана – достигает 20%. Таким образом, первое правило изоморфизма ( $\Delta r \leq 15\%$ ) является естественным следствием реальной прочности химической связи в кристаллах. Соответственно, увеличение амплитуды колебания атомов при нагревании способствует изоморфизму.

Расчёт по ионной модели показал, что в кристаллах щелочных галогенидов 10%-изменение межатомного расстояния ведёт к изменению энергии связи в среднем на 25 кДж/моль. В тех случаях, когда при замещении атомов в кристалле энергия изменяется более чем на 25 кДж/моль, эту разницу ( $\delta E$ ) можно рассматривать как дефект решётки и тогда, применяя аппарат соответствующей теории, получаем, что концентрация таких дефектов

$$C = \exp(-\delta E/RT) \quad (2.39)$$

Расчёт по этому уравнению показал полное совпадение с опытными данными. Позднее этот подход был применён к определению температур образования твёрдых растворов [2.599].

Поскольку любое замещение атомов сопровождается искажением решётки, образование дефектов в твёрдых растворах является обязательным условием их существования. В нашей лаборатории изучалась реальная структура твёрдых растворов KCl-KBr и TlCl-TlBr методом гармонического анализа формы рентгеновских линий и было показано, что максимальные напряжения в смешанных кристаллах достигаются при составах 1:1. Очевидно, что если напряжения в решётке превысят некое критическое значение, это приведёт к разрушению структуры. К этому вопросу мы ещё вернёмся в дальнейшем изложении.

Возможна и обратная ситуация, когда образование твёрдого раствора снимает напряжение в структуре и способствует стабилизации состояний, которые в чистом виде не существуют. Характерный пример предстает CuF, распадающийся в индивидуальном состоянии на Cu и CuF<sub>2</sub>, но вполне стабильный в виде изоморфной примеси к NaF (до 2%). Спектроскопическое исследование [2.600] показало, что  $N_c(\text{Cu}^+) = 6$ , хотя во многих монографиях по кристаллохимии утверждается, что CuF имеет структуру ZnS.

Пределы изоморфной смешимости можно существенно расширить двумя способами – либо резкой закалкой высокотемпературной фазы, либо нанесением тонкого слоя твёрдого раствора на подложку с подходящей структурой. Так, были получены растворы KCl - KI в виде плёнок, толщиной 500-600 Å на подложке из KBr при низкой температуре. В результате были получены монокристалльные плёнки состава KCl<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> [2.601], не существующего в виде массивного смешанного кристалла.

Твёрдые растворы MgO – CaO во всём интервале концентраций были получены в виде эпитаксиальных слоёв, нанесённых с помощью молекулярных пучков на подложку из MgO при температуре 300°C [2.602]. Параметры ячеек в данном растворе подчиняются правилу Вегарда.

Необычный твёрдый раствор CaO - NiO был приготовлен в виде плёнки с помощью лазерного нагревания материала с последующим осаждением на нагретую подложку из монокристаллов MgO [2.603]. Рентгеновское исследование показало, что параметры ячеек при непрерывном изменении состава отклоняются от линейной зависимости в большую сторону.

Приведенные примеры показывают, что максимальное различие в ионных радиусах в твёрдых растворах замещения достигает 20%.

Твёрдые растворы внедрения для полярных неорганических веществ менее характерны, т.к. при этом должны происходить нарушения стехиометрии. Этот тип твёрдых растворов чаще встречается у интерметаллических соединений, описание которых можно найти, например, в книге [2.215]. Вместе с тем, хорошо известны твёрдые растворы вычитания (гетеровалентный изоморфизм), например в системах CaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>, однако их рассмотрение выходит за рамки данной книги.

С явлением изоморфизма тесно связан и полиморфизм, т.е. наличие нескольких кристаллических модификаций у вещества одного состава. Он также был открыт Митчерлихом (1822 г.) и его изучение первоначально шло параллельно с изоморфизмом. Если, например, в карбонатах MCO<sub>3</sub> последовательно замещать катионы на всё более крупные, то производные Mg, Co, Fe, Zn, Mn, Cd имеют структуру кальцита, а Sr, Pb, Ba – арагонита. В первом случае N<sub>c</sub>(M) = 6, во втором N<sub>c</sub>(M) = 9. Такое изменение структуры при изменении состава в ряду родственных соединений называется морфотропией. Для CaCO<sub>3</sub>, являющегося пограничным (по размеру катиона) между двумя типами структур, известны обе модификации – низкотемпературная фаза имеет структуру кальцита, высокотемпературная – арагонита. Превращение кальцит → арагонит является типичным случаем полиморфизма, т.е. фазового перехода 1-го рода.

Со структурной точки зрения такие превращения можно разделить на два класса – на происходящие с изменением координации атомов (реконструкция) и без её изменения (сдвиг атомов). Для структурной химии наиболее важны реконструктивные превращения. Поскольку энергии фазовых переходов составляют доли процента от энергии атомизации кристалла, наиболее эффективным средством являются кристаллохимические подходы к оценке причин и результатов полиморфизма.

Кристаллохимическое объяснение фазового превращения с повышением координации атомов при сжатии ионного соединения состоит в следующем. Если представить структуру ионных кристаллов в виде упаковки анионов, в пустотах которой располагаются катионы, то легко подсчитать минимальные отношения радиусов катионов и анионов ( $k_r = r_+ / r_-$ ), которые соответствуют правильным координационным полиэдрам: в случае треугольника нижнее значение  $k_r = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0.155$ , в случае тетраэдра  $k_r = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$ , для октаэдрического окружения  $k_r = 2^{1/2} - 1 = 0.414$  и для куба  $k_r = 3^{1/2} - 1 = 0.732$ . Отсюда видно, что при сжатии кристалла (т.е. сжатии анионов)  $k_r$  будет увеличиваться и при достижении критического значения произойдёт фазовый переход с повыше-

нием координационного числа и плотности упаковки ( $\rho_p$ ). Аналогичное явление будет и при замене меньших по размеру катионов на большие (случай морфотропии).

Таблица 2.73 Плотность упаковки в кристаллических структурах

Структура	N <sub>c</sub>	$\rho_p$	Структура	N <sub>c</sub>	$\rho_p$
Графит	3	0.169	ОЦК	8	0.680
Алмаз	4	0.340	ОЦТ	10	0.698
$\alpha$ -Po	6	0.564	ПУ	11	0.719
$\beta$ -Sn	6	0.524	ГПУ, КПУ	12	0.7405

Однако такая простая модель не всегда правильно предсказывает координацию атомов в кристаллических структурах как из-за неточности ионного радиуса, так и из-за отклонения характера химической связи от чисто ионного типа. Если рассмотреть координационные числа в структурах галогенидов, то получается следующая картина: в случае фторидов одновалентных металлов N<sub>c</sub> как правило меньше, чем у других галогенидов, т.е. N<sub>c</sub>(MF) ≤ N<sub>c</sub>(MX); в случае трёх- и более валентных металлов N<sub>c</sub>(MF<sub>n</sub>) ≥ N<sub>c</sub>(MX<sub>n</sub>) [2.604], тогда как согласно ионной теории из-за наименьшего радиуса аниона N<sub>c</sub> у фторидов всегда должно быть больше, чем у хлоридов, бромидов и тем более – йодидов.

Причина расхождения заключается в том, что из-за изменения ионности связи в ряду галогенидов отталкивание анионов, определяющее неустойчивость структуры, будет зависеть не только от расстояний анион-анион, но и от эффективных зарядов атомов. Чтобы свести эффект отталкивания к одному параметру, а именно – к размеру иона, нужно учесть различие в их эффективных зарядах. Для случая щелочных галогенидов отношения квадратов эффективных зарядов для одинаковых катионов составляют: F/Cl = 1.245, Br/Cl = 0.923, I/Cl = 0.826. Умножив ионные радиусы на эти коэффициенты, мы получаем некие эффективные значения, которые можно назвать энергетическими радиусами анионов (в первом издании этой книги аналогичные расчёты были проведены и для ионов халькогенов):

F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Se <sup>2-</sup>	Te <sup>2-</sup>
2.30	2.25	2.20	2.15	3.05	2.35	2.25	2.15 Å

Как видно, энергетические ионные радиусы имеют обратный порядок величин по сравнению с обычными кристаллохимическими значениями, что и объясняет, почему фториды одновалентных металлов имеют меньшие координационные числа, чем другие галогениды.

Помимо учёта эффекта отталкивания, оценку координационных чисел по геометрическим параметрам можно ещё усовершенствовать, учтя реальные размеры атомов с промежуточным характером связей, а также их жёсткость. Из уравнения Борна-Ланде (1.41) следует, что жёсткость определяется фактором  $f_n = n / (n - 1)$ , где n – коэффициент борновского отталкивания. Для ионов с He-оболочкой  $f_n = 1.25$ , для ионов Ne-типа 1.167, для Ar-типа и Cu<sup>+</sup> 1.125, для Kr-типа и Ag<sup>+</sup> 1.111, для Xe-типа и Au<sup>+</sup> 1.091. Определив степень ионности связи, можно рассчитать соответствующие реальные радиусы катиона и аниона, затем каждый из радиусов умножить на фактор жёсткости, после чего найти  $k_r$ . Сравнение полученных таким способом координационных чисел с опытными значениями



даёт согласие с опытом в 80% случаев [2.488] .

Отсутствие полного совпадения вызвано объективной причиной, а именно отклонением структуры веществ от плотнейшей упаковки ионов. Наличие ковалентной связи (или её заметной составляющей) и следовательно – направленных сил – препятствует такой упаковке. Естественно считать, что вещества с ионностью связи меньше 50% имеют ковалентные структуры (как правило, тетраэдрического типа), а в существенно ионных кристаллах определяющим будет геометрический фактор. Филлипс [2.591] в качестве критического значения ионности связи, разделяющего структуры с  $N_c = 4$  и 6, принял  $f_i = 0.785$  . Учитывая, что ионность связи по Полингу ( $i$ ) и Филлипсу ( $f_i$ ) связаны уравнением Уэмпла [2.605]:

$$i^2 = f_i / (\epsilon - 1) \quad (2.40)$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая константа, близкая к 4 для кристаллов с промежуточным характером связи, критическая ионность связи по Филлипсу соответствует приведенному выше значению  $i = 0.5$  по Полингу.

Таким образом, для определения координационного числа необходимо определить ионность связи в кристаллическом веществе (см. подробнее в Главе 4) и затем выбрать процедуру расчёта: при  $i > 0.5$  следует применять геометрические критерии ( $k_r$ ), при  $i < 0.5$  структура будет иметь  $N_c \leq 4$  . Такой подход даёт 100%-совпадение вычисленных и опытных значений координационных чисел.

Трудности теоретической оценки ионности связи и радиусов атомов с промежуточным характером связей привели к попыткам эмпирического учёта обоих факторов в виде карт распределения структурных типов в координатах  $\bar{n} - \Delta\chi$  [2.606], где  $\bar{n}$  – среднее главное квантовое число. Эта работа инициировала множество исследований в данном направлении с использованием разных характеристик в качестве координат структурных карт. Так, Уотсон и Беннет [2.607] расположили интерметаллические соединения на карте с координатами  $\bar{n}$ ,  $\Delta\chi$ , электронная вакансия (в d-зонах), Филлипс [2.608] – с координатами  $S$  и  $E_n$ , Петтифор [2.592, 2.593, 2.609] предложил карту структур соединений  $A_nB_m$  в терминах  $\chi_A$ ,  $\chi_B$ . В [2.610] для комплексных соединений предложены координаты  $Z / r_i$ ,  $\chi$ . Спроул [2.611] расположил бинарные соединения на карте с координатами  $\chi$ ,  $\bar{\chi}$  и установил области нахождения ковалентных, ионных и металлических веществ. Аналогичная карта для расплавов галогенидов поливалентных и щелочных металлов дана Тоси [2.612]. Логическим завершением этого направления можно считать работы Вилларса [2.613, 2.614], который использовал для описания интерметаллических соединений трёхмерную карту с координатами  $\Delta r_{AB}$ ,  $\Delta\chi_{AB}$ ,  $\Sigma v_e$ , где  $r_{A,B}$  – орбитальные радиусы атомов  $A$  и  $B$ , а  $\Sigma v_e$  – сумма валентных электронов этих атомов.

## 2.12 Кристаллохимия высоких давлений. Модули упругости элементов и соединений

Высокие давления являются наиболее эффективным средством изменения структуры: при сжатии тел наблюдаются увеличение их плотности и  $N_c$ . В табл. 2.74 приведены значения давлений фазовых переходов типа  $ZnS \rightarrow NaCl$  (4  $\rightarrow$  6) и  $NaCl \rightarrow CsCl$  (6  $\rightarrow$  8) в бинарных кристаллических веществах.

Таблица 2.74 Давления фазовых переходов (ГПа) в кристаллах типа MX

Фаз.пер.	M	F	Cl	Br	I
4 $\rightarrow$ 6	Cu		10.6 <sup>a</sup>	8.4 <sup>a</sup>	17.7 <sup>b</sup>
6 $\rightarrow$ 8	Na	23 <sup>c</sup>	28.6 <sup>cd</sup>	33 <sup>d</sup>	32 <sup>d</sup>
	K	4 <sup>c</sup>	1.95 <sup>df</sup>	1.75 <sup>df</sup>	1.8 <sup>dfg</sup>
	Rb	3 <sup>c</sup>	0.5 <sup>df</sup>	0.45 <sup>df</sup>	0.4 <sup>dfg</sup>
	Ag	2.6 <sup>h</sup>			
Фаз.пер.	M	O	S	Se	Te
4 $\rightarrow$ 6	Be	(139) <sup>i</sup>	(69) <sup>i</sup>	56 <sup>i</sup>	35 <sup>i</sup>
	Mg				~ 2 <sup>j</sup>
	Zn	9.1 <sup>k</sup>	15 <sup>l</sup>	13.6 <sup>l</sup>	9.5 <sup>l</sup>
	Cd		2.6 <sup>m</sup>	2.0 <sup>n</sup>	3.4 <sup>o</sup>
	Hg		13 <sup>p</sup>		8.1 <sup>p</sup>
6 $\rightarrow$ 8	Ca	61 <sup>q</sup>	40 <sup>q</sup>	38 <sup>q</sup>	33 <sup>q</sup>
	Sr	36 <sup>r</sup>	18 <sup>r</sup>	14 <sup>r</sup>	12 <sup>r</sup>
	Ba	14 <sup>s</sup>	6.5 <sup>s</sup>	6 <sup>t</sup>	4.8 <sup>u</sup>
	Pb		21.5 <sup>v</sup>	16 <sup>v</sup>	13 <sup>v</sup>
	Th		20 <sup>w</sup>	15 <sup>w</sup>	
	U		10 <sup>w</sup>	20 <sup>w</sup>	9 <sup>w</sup>
Фаз.пер.	M	N	P	As	Sb
4 $\rightarrow$ 6	B	> 106 <sup>x</sup>	40 <sup>y</sup>		
	Al	17 <sup>xyz</sup>	9.5 <sup>α</sup>	7 <sup>α</sup>	5.3 <sup>α</sup>
	Ga	48 <sup>xβ</sup>	26 <sup>γ</sup>	14 <sup>δ</sup>	6.2 <sup>ε</sup>
	In	12 <sup>xη</sup>	11.6 <sup>γθ</sup>	8.5 <sup>λ</sup>	2.1 <sup>μ</sup>
6 $\rightarrow$ 8	Th		30 <sup>w</sup>	18 <sup>w</sup>	9 <sup>w</sup>
	U		29 <sup>w</sup>	28 <sup>w</sup>	20 <sup>w</sup>

a) [2.616], b) [2.617], c) [2.618], d) [2.619], e) [2.620], f) [2.621], g) [2.622], h) [2.623], i) [2.624], j) [2.625], k) [2.626], l) [2.627], m) [2.628], n) [2.629], o) [2.630], p) [2.631], q) [2.632], r) [2.633], s) [2.634], t) [2.635], u) [2.636], v) [2.637], w) [2.638], x) [2.639], y) [2.640], z) [2.641], α) [2.642], β) [2.643], γ) [2.644], δ) [2.645], ε) [2.646], η) [2.647], θ) [2.648], λ) [2.649], μ) [2.650]

Из этой таблицы видно, что давление фазового перехода определяется катионом (падает при увеличении его радиуса в соответствии с ионной теорией), а в соединениях одного металла, как правило, убывает по мере роста размера аниона (в противоречии с ионными представлениями). Это противоречие может быть снято при учёте промежуточного характера связи M–X: поскольку ковалентность при переходе от F к I и от O к Te растёт, размер M увеличивается, а X – падает, это приводит к росту  $k_r$  и уменьшению давления фазового перехода.

При изучении структурных превращений типа  $NaCl \rightarrow CsCl$  в гидридах щелочных металлов [2.651, 2.652] также было обнаружено, что давление фазовых переходов определяется размером катиона:

NaH	KH	RbH	CsH
29.3	4.0	2.7	1.2 ГПа

В случае CsH при 17.5 ГПа был обнаружен ещё один фазовый переход (в структуру CrB) с дальнейшим повышением координационного числа [2.653]. Эта фаза оказалась устойчивой до 253 ГПа, причём степень сжатия вещества при таком давлении оказалась рекордной для соединений типа АВ:  $V/V_0 = 0.260$ .

Полиморфные превращения в структуру с  $N_c > 8$  обнаружены у галогенидов цезия при давлениях для CsCl 65, CsBr 53, CsI 39 ГПа [2.654-2.656]. По данным [2.656] CsI выше 200 ГПа переходит в структуру с ГПУ. Причём все эти превращения представляют собой непрерывное искажение структуры CsCl при возрастании давления, т.е. являются фазовыми переходами 2-го рода.

Своеобразные превращения совершаются в халькогенидах самария: при повышении давления происходит электронный переход Sm(II) → Sm(III) с резким сокращением параметра ячейки, но без изменения её симметрии (изоморфный фазовый переход). Дальнейшее увеличение давления переводит решётку типа NaCl в структуру CsCl. Давления изоморфных ( $P_{itr}$ ) и полиморфных ( $P_{pr}$ ) превращений по данным [2.657] составляют:

	SmS	SmSe	SmTe
$P_{itr}$	1.5	9	7 ГПа
$P_{pr}$	42	30	13.5 ГПа

Кристаллические соединения типа АВ<sub>2</sub> под давлением претерпевают последовательные изменения структурных типов с возрастанием плотности и координационных чисел атомов: SiO<sub>2</sub> ( $N_c = 4$ ) → TiO<sub>2</sub> ( $N_c = 6$ ) → PbO<sub>2</sub> ( $N_c = 6$ ) → ZrO<sub>2</sub> ( $N_c = 7$ ) → CaF<sub>2</sub> ( $N_c = 8$ ) → PbCl<sub>2</sub> ( $N_c = 9$ ) → Co<sub>2</sub>Si ( $N_c = 10$ ) → Ni<sub>2</sub>In ( $N_c = 11$ ). В табл.2.75 представлены давления фазовых переходов дигалогенидов и диоксидов ряда металлов. Как видно, давления полиморфных превращений возрастают вместе с зарядом катиона. Наоборот, изменения объёма тел при фазовых переходах практически не зависят от прочности связей, а только от геометрических параметров: при увеличении  $N_c$  от 4 до 6 объём уменьшается в среднем на 17 %, при повышении  $N_c$  от 6 до 8 – на 10 %.

Таблица 2.75 Давления фазовых переходов (ГПа) в кристаллах типа АВ<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub> → CaF <sub>2</sub>						
MgF <sub>2</sub> 25	ZnF <sub>2</sub> 8	MnF <sub>2</sub> 4	FeF <sub>2</sub> 4.5	CoF <sub>2</sub> 6.5	NiF <sub>2</sub> 8.5	PdF <sub>2</sub> 6
TiO <sub>2</sub> 20 <sup>a</sup>	SnO <sub>2</sub> 20 <sup>a</sup>	PbO <sub>2</sub> 7 <sup>a</sup>	MnO <sub>2</sub> 25 <sup>a</sup>	RuO <sub>2</sub> 18 <sup>a</sup>		
CaF <sub>2</sub> → PbCl <sub>2</sub>						
CaF <sub>2</sub> 10	SrF <sub>2</sub> 6	SrCl <sub>2</sub> 4	SrBr <sub>2</sub> 3	BaF <sub>2</sub> 5	EuF <sub>2</sub> 11	MnF <sub>2</sub> 15
CeO <sub>2</sub> 31 <sup>b</sup>	ThO <sub>2</sub> 40 <sup>c</sup>	ZrO <sub>2</sub> 30 <sup>d</sup>	HfO <sub>2</sub> 30 <sup>d</sup>	TeO <sub>2</sub> 12 <sup>a</sup>	UP <sub>2</sub> 22 <sup>e</sup>	UAs <sub>2</sub> 15 <sup>e</sup>

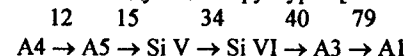
a)[2.658], b)[2.659], c)[2.660], d)[2.661], e)[2.662]

Увеличение плотности может происходить при полиморфизме и без изменения координации ближайших атомов. Примером такого уплотнения служит

SiO<sub>2</sub>, где благодаря всё более компактной упаковке кремнекислородных тетраэдров мольный объём вещества уменьшается в последовательности: кристобалит (25.9 см<sup>3</sup>) → кеатит (24.0 см<sup>3</sup>) → кварц (22.7 см<sup>3</sup>) → коэсит (20.0 см<sup>3</sup>). Переход от коэсита ( $N_c = 4$ ) к стишовиту ( $N_c = 6$ ) уменьшает объём сразу до 13.8 см<sup>3</sup>.

Очень интересно происходят фазовые превращения халькогенидов ртути и кадмия. Так, при нормальном давлении HgO и HgS имеют структуру типа циннабара, в которой длины связей Hg–X по осям *a*, *b*, *c* существенно различаются: 2.03 (O) и 2.36 (S) Å по оси *a*, соответственно 2.79 и 3.10 Å по оси *b*, 2.90 и 3.30 Å по оси *c* [2.663]. При давлении 1.5 ГПа такую же структуру имеет HgSe, а при 3.6 ГПа HgTe и CdTe. В последнем две связи Cd–Te имеют длину 2.724 Å (как в структуре типа ZnS), а две других – 2.971 Å (как в структуре типа NaCl). Таким образом, строение циннабара является промежуточным между структурными типами ZnS и NaCl, и по мере роста давления короткие связи удлиняются, приближаясь к тому, что должно быть в структуре NaCl [2.664].

Структуры разных элементов различаются плотностью упаковок, но с помощью высоких давлений можно на одном элементе получить всю последовательность известных структур. Так для кремния при давлениях (в ГПа), указанных над стрелками, реализованы следующие структуры [2.665-2.667]:



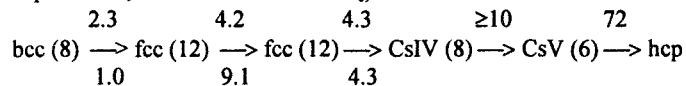
Выравнивание межатомных расстояний при сжатии простых тел с каркасными, цепочечными или молекулярными решётками в пределе приводит к превращению в структуру одноатомного металла. Так, при изучении сжатия Se и Te наблюдалось значительно большее уменьшение расстояние между цепями атомов (*D*), чем – внутри цепи (*d*), и фактор анизотропии  $f_a = D/d \rightarrow 1$  [2.668, 2.669]. В работе [2.670] была изучена структура селена до давлений 150 ГПа и зафиксированы фазовые переходы последовательно при 14, 23, 28, 60 и 140 ГПа. Исходная фаза Se (I) имеет  $N_c = 2$  и  $d(\text{Se–Se}) = 2.37$  Å, при переходе Se(V) → Se (VI) расстояние Se–Se между цепями сократилось на 7.5 %, а внутри слоя увеличилось на 2.3 %. В результате при  $P = 150$  ГПа длина связи Se–Se стала равной 2.419 Å, что всего на 2.1 % больше, чем в исходной структуре при нормальном давлении. Кристаллохимическое объяснение этого факта заключается в том, что Se (VI) имеет объёмно-центрированную решётку, т.е. переход фазы I в фазу VI сопровождается повышением  $N_c$  с 2 до 8. Структурные изменения теллура под давлением аналогичны [2.671].

Ромбическая фаза (A17) фосфора при 4.5 ГПа переходит в ромбоэдрическую (A7), а последняя при 10 ГПа в кубическую (тип α-Po), которая сохраняется до 137 ГПа. Выше 137 ГПа стабильна гексагональная фаза с  $N_c = 8$  [2.672]. Если в исходной фазе  $N_c = 3$  и при нормальных условиях длина связи P–P внутри каркаса равна 2.250, а между каркасами – 3.665 Å, то в той же фазе при 5.5 ГПа внутреннее расстояние уменьшилось до 2.185, а внешнее – в среднем до 3.45 Å. После 1-го фазового перехода расстояния стали соответственно 2.20 и 2.81 Å (при 5.5 ГПа), затем при  $P = 9.7$  ГПа изменились до 2.22 и 2.66 Å, а после 2-го перехода при 10.3 ГПа все связи выровнялись и в примитивной кубической ячейке они стали равными 2.39 Å [2.673]. Остальные элементы 5b-подгруппы испытывают аналогичные фазовые превращения под давлением с выравниванием межатомных расстояний [2.674].

Однако наиболее драматические изменения структуры под давлением происходят у галогенов. Так, Такемура и сотр.[2.675] показали, что при сжатии кристаллического йода происходит монотонное сокращение межмолекулярных контактов, а при 21 ГПа молекулярная структура (с уменьшением объёма на 4 %) превращается в решётку одноатомного металла с  $N_c = 4+8$ . При 30 ГПа появляется новая фаза, где имеются связи трёх сортов:  $1 \times 2.904$ ,  $3 \times 3.031$  и  $8 \times 3.362$  Å при длине ковалентной связи в исходной структуре 2.715 Å и ван-дер-ваальсовых контактах от 3.496 до 4.412 Å. Дальнейшее сжатие при  $P > 30$  ГПа приводит к постепенному уменьшению отношения параметров ячейки  $a/b$  и к превращению при 45 ГПа в фазу III [2.676] с исчезновением анизотропии в тетрагональной плоскости и дальнейшим сближением межатомных расстояний: если в фазе II имелись связи трёх типов, то в фазе III – только двух типов с отношением 1:1.08. При  $P > 55$  ГПа была получена фаза IV с fcc-решёткой, в которой кратчайшее расстояние увеличилось на 3 %, а наибольшее – сократилось на 1.8 %. При 64 ГПа в этой структуре все расстояния стали равны 3.00 Å; данная структура остаётся неизменной до 276 ГПа [2.677]. Переходы молекулярной структуры в металлическую были найдены и у других галогенов [2.678].

Эти превращения объяснены в [2.679] тем, что межмолекулярные контакты имеют предельные значения, преодоление которых приводит к слою молекулярной структуры. Исходя из приведенных выше экспериментальных данных, авторы в качестве предельных значений принимают длины соответствующих металлических связей. В наших работах [2.680, 2.681] был предложен кристаллохимический механизм выравнивания меж- и внутри-молекулярных расстояний, когда укорочению вдв контактов соответствует обратно пропорциональное прочностное удлинение ковалентных связей, что и приводит при определённом давлении к превращению молекулярной структуры в решётку одноатомного металла. Этот механизм предполагает постепенное изменение структуры путём чисто количественного изменения межатомных расстояний. Реально фазовый переход I-го рода происходит, конечно, скачком, причём сначала сокращаются вдв контакты и только потом начинается заметное удлинение ковалентных связей. Реальный процесс фазового превращения можно описать, задавшись изменением межмолекулярного взаимодействия по закону  $\Gamma^{-6}$ , а межатомного – как  $\Gamma^{-1}$ .

При высоких давлениях может измениться не только атомная, но и электронная структура вещества. Такой эффект был зафиксирован у тяжёлых щелочных металлов, например у цезия были найдены следующие изменения структуры (над стрелкой указаны давления переходов в ГПа, под стрелкой – изменения объёмов в процентах, в скобках значения  $N_c$ ):



Понижение координационных чисел после  $P = 4.3$  ГПа вместе с уменьшением объёма вызвано  $6s \rightarrow 5d$ , а затем  $5p \rightarrow 5d$  электронными переходами. Поскольку цезий является самым мягким металлом, степень его сжатия при 92 ГПа оказалась рекордной:  $V/V_0 = 0.160$  [2.682].

Другой тип электронных переходов – это превращение под давлением диэлектрика в металл, вызванное делокализацией валентных электронов, о чём судят по измерениям ширины запрещённой зоны. По данным Руоффа и сотр. [2.683] давление металлизации равно для KI ~ 170, RbI ~ 130,  $\text{NH}_4\text{I}$  ~ 120, CsI

105, CsBr ~ 250, BaSe ~ 52, BaTe ~ 24 ГПа. Позднее были уточнены ряд значений (BaTe 20, BaSe 61, CsI 110 ГПа) и добавлены новые вещества:  $\text{I}_2$  16,  $\text{O}_2$  95, S 95, Xe 160 ГПа [2.684]. Давление металлизации зависит от кристаллической формы вещества: тригональная, ромбоэдрическая и моноклинная модификации Se переходят в металлическое состояние соответственно при 12, 16 и 23 ГПа, обратно пропорционально межмолекулярному расстоянию [2.685].

Особый интерес представляет случай водорода. Из многочисленных теоретических и эмпирических оценок давления металлизации отметим несколько, чтобы оценить порядок ожидаемых величин. Так, Мин и др. [2.686] предсказали два перехода: превращение диэлектрик  $\rightarrow$  металл с сохранением молекулярной структуры за счёт схлопывания валентной зоны и зоны проводимости при  $170 \pm 20$  ГПа и превращение молекулы в структуру одноатомного металла при  $400 \pm 100$  ГПа. В [2.687] для последнего перехода методом Монте Карло вычислено  $P = 300 \pm 40$  ГПа. В следующем году Хемлей и Мао [2.688] экспериментально обнаружили первый переход при 150 ГПа.

В работе Силвера и сотр. [2.689] при изучении водорода под давлением спектроскопическим методом было показано, что до  $P \sim 20$  ГПа сокращаются межмолекулярные расстояния, а с 30 ГПа начинается рост внутримолекулярных расстояний одновременно с дальнейшим укорочением вдв контактов. Экстраполяция изменений межатомных расстояний до их полного выравнивания даёт 280 ГПа для превращения молекулы в одноатомный металл. Однако эксперимент показал, что и при 340 ГПа такой металлизации не произошло [2.690].

Фазовый переход «изолятор  $\rightarrow$  молекулярный проводник» был зафиксирован у HI при 45, а превращение «молекулярный проводник  $\rightarrow$  одноатомный металл» – при 51 ГПа [2.691]. При изучении спектров комбинационного рассеяния йода при  $P > 10$  ГПа были получены указания на переход в молекулярной решётке перед её превращением в структуру одноатомного металла [2.692]. Аналогичный фазовый переход был обнаружен в кислороде при 96 ГПа, причём новая фаза стабильна до 116 ГПа; авторы трактуют её как полуметалл [2.693].

Кристаллохимический аспект металлизации веществ под давлением был рассмотрен в статьях [2.694, 2.695]. На рис.9 показано, что потенциальная кривая пересекает линию энергии диссоциации связи дважды – при тепловом расширении (термическая диссоциация) и при сжатии (диссоциация под давлением). Слэйтер [2.696] показал, что при сближении атомов в молекуле связевые электроны вытесняются из межъядерной области на периферию атомов. Для кристаллов это равнозначно переходу связевых электронов из валентной зоны в зону проводимости. Отсюда следует, что

$$D = P_m \Delta V \quad (2.41)$$

где  $\Delta V$  – изменение объёма тела при увеличении  $N_c$  до 12 и  $P_m$  – давление металлизации. Кристаллохимические оценки  $\Delta V$  позволили вычислить  $P_m$  с точностью ~ 10 %.

Переход одной структуры в другую может происходить либо путём когерентного смещения атомов, либо проходить через разрушение структуры (аморфную фазу) перед возникновением новой архитектуры. Впервые превращение типа «порядок – беспорядок» (OD) было обнаружено на примере льда [2.697], где в результате ломки водородных связей произошла полная дезорганизация пространственной структуры. Образование аморфных фаз установлено

и у других кристаллов, имеющих тетраэдрическую структуру: у кварца и силикатов,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  [2.698],  $\text{SnI}_4$  и  $\text{GeI}_4$  [2.699], GaP, GaAs, Ge [2.700], BaS [2.701], BeTe [2.702]; а также в слоистых структурах графита [2.703] и  $\text{Ca(OH)}_2$  [2.704] и у цепочечной структуры серы [2.705]. Отметим, что в случае силикатов,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  аморфизация сопровождается повышением координационного числа, т.е. одновременно с разрушением исходной фазы происходит полиморфное превращение; при разгрузке  $N_c$  понижаются до 4.

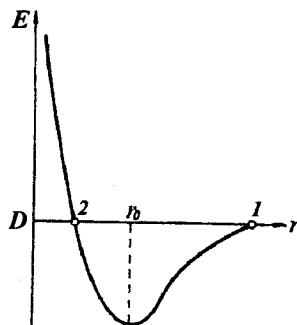


Рис.9 Схематическое изображение потенциальной кривой:  
1 – термическая, 2 – барическая диссоциация связи

$\text{SnI}_4$  является объектом, где при сжатии наблюдались все возможные структурные изменения [2.706]: при 7.2 ГПа происходит переход диэлектрик  $\rightarrow$  металл ( $I \rightarrow II$ ), при  $P > 15$  ГПа наступает аморфизация, при 61 ГПа аморфная фаза превращается в фазу III с fcc-решёткой, что является результатом диссоциации  $\text{SnI}_4$  на  $\text{SnI}_2 + \text{I}_2$  или  $\text{Sn} + 2\text{I}_2$ . При сжатии  $\text{GeI}_4$ , начиная с  $P > 20$  ГПа, увеличивается длина связи Ge-I, что предшествует распаду этого вещества [2.707].

Поскольку в большинстве случаев аморфная фаза возникает у тетраэдрических структур, причиной является повышение координационного числа до значения, нехарактерного для данного кристалла. Кроме того, у ковалентных веществ мала скорость аннигиляции дефектов, что стабилизирует аморфную фазу. Увеличивая скорость нагружения и закалки можно расширить круг объектов, в которых будет происходить аморфизация под давлением. В этой связи большой интерес вызывает техника ударного (динамического) сжатия, которая характеризуется очень быстрым ростом и спадом высокого давления.

Динамические давления возникают в результате соударения твёрдых тел, детонации химических или ядерных взрывчатых веществ, электровзрыва или импульсного лазерного облучения. Время действия такого давления  $\sim 10^{-6}$  с, разгрузка происходит примерно в том же темпе, а нарастание давления от нуля до максимального значения происходит ещё быстрее – за времена  $10^{-10} - 10^{-12}$  с. Теоретические вопросы физики ударных волн изложены в монографиях и обзорах [2.708-2.710], практические вопросы сохранения продуктов ударного сжатия и основные физико-химические последствия действия взрыва на вещество в [2.711-2.714].

Сам факт полиморфного превращения под действием ударных волн [2.715] оказался совершенно неожиданным для теоретиков, т.к. диффузионные процессы в твёрдых телах вообще затруднены, а при высоких давлениях – тем более. Однако, фазовые переходы при ударном сжатии являются твёрдо установ-

ленным фактом и их термодинамические параметры во многих случаях хорошо изучены.

Механизм таких превращений был рассмотрен нами [2.716] с точки зрения динамики кристаллической решётки. Известно, что амплитуда колебаний атомов в кристаллах при комнатной температуре составляет  $\sim 10\%$  от длины связи, а при нагревании до температуры плавления – в два-три раза больше. Поскольку различие в межатомных расстояниях при изменении  $N_c$  от 1 до 12 составляет  $\sim 20\%$ , видно, что возможные изменения амплитуды колебаний перекрывают весь диапазон изменений длин связей при полиморфных превращениях. Это значит, что новый минимум на потенциальной поверхности тела, возникший в результате её деформации при изменении термодинамических условий, лежит в пределах досягаемости колеблющихся атомов.

Оценим время перескока атома из одного положения (исходная фаза) в другое (фаза высокого давления). Скорость теплового колебания, как известно, равна

$$v = (kT/m)^{1/2} \quad (2.42)$$

где  $k$  – константа Больцмана и  $m$  – масса атома. Для комнатной температуры и атома водорода получаем  $v = 1.6 \times 10^5$  см/с, откуда время  $\tau = 2 \times 10^{-14}$  с. Для ударной волны интенсивностью 10 ГПа температура  $T \sim 1000$  К и следовательно для атома массой 100 время  $\tau = 10^{-13}$  с. Если фазовый переход сопровождается перегруппировкой атомов, на что требуется энергия активации, скорость атомного перескока уменьшается соответственно уравнению

$$v' = v \exp(-E_a/kT) \quad (2.43)$$

Подстановка в уравнение (2.43) значений энтальпий полиморфных превращений снижает время перескока ещё на порядок и приближает к экспериментально определённым величинам.

Исследование фазовых переходов в ударных волнах методом импульсного рентгено-структурного анализа показало [2.717-2.720], что превращения происходят за времена меньше  $10^{-7}$  с, причём динамическое сжатие носит всесторонний (гидростатический) характер. Поэтому давления фазовых переходов в динамическом и статическом режимах должны быть близкими, хотя из-за большего разогрева в первом случае это давление несколько превышает статическую величину [2.721]. Заметим однако, что эта разница несколько компенсируется одним методическим обстоятельством: при статическом сжатии давление перехода определяют как среднее между  $P_c$  прямого и обратного превращения (эти величины могут сильно различаться, особенно при многократных нагружениях, но средняя величина остаётся постоянной, см. [2.722]), тогда как в динамическом режиме фазовый переход фиксируют только при возрастании давления.

Особенность динамических переходов заключается в их быстротечности и соответственно – большей зависимости от дефектов в исследуемом образце, от концентрации которых зависит степень и даже сам факт полиморфного превращения. Этот эффект особенно сказывается в случае веществ слоистой структуры, способной аккумулировать огромную концентрацию дефектов [2.723]; так, в случае графита и гексагонального нитрида бора их переход в структуру алмаза может не произойти вовсе, если исходный образец будет недостаточно кристаллическим (см. подробнее в [2.714]). Причина этого явления понятна: наличие дефектов и разориентация частиц приводят к задержке или даже прекращению роста

зёрен новой фазы, способных к автономному существованию, а короткое время действия динамического давления усугубляет ситуацию. Заметим, что зависимость давления полиморфного превращения от концентрации дефектов и размера частиц проявляется, хотя и в меньшей степени, и при статическом сжатии, как это было обнаружено на примере щелочных галогенидов [2.722] и CdSe [2.724].

Кратковременность динамического сжатия и резкие градиенты давлений на фронте ударной волны способствуют созданию дефектов и дислокаций в обжатом материале. Впервые это было изучено на примере кремнезёма [2.725, 2.726] и силикатов [2.727, 2.728]. Данные материалы были изучены в связи с проблемой стеклования вещества, минуя стадию расплавления, что было интересно не только теоретически, но и важно для изучения лунного грунта. Рентгеновские исследования широкого круга ударно-обжатых веществ показали, что ударная волна дробит кристаллические зёрна до размеров 100 Å, создаёт множество поверхностных и объёмных дефектов. В случае закономерного распределения дефектов в структуре может возникнуть своеобразная решётка в разгруженном материале.

Так, при ударном сжатии тетрафторидов церия, тория и урана наблюдался переход структуры типа ZrF<sub>4</sub> в структуру LaF<sub>3</sub>, т.е. образование фаз состава M<sub>3/4</sub>F<sub>3</sub>, в которой каждый четвёртый атом металла отсутствует (заменён вакансией) [2.729]. Структура, в которой при повышении плотности происходит «вычитание» атомов из металлической подрешётки, образуется в результате закалки ударно-обжатого вещества, поскольку при статическом сжатии такой фазовый переход не наблюдался. Аналогичные превращения позднее были обнаружены при ударном сжатии Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, где почти без изменения состава эти вещества приобрели структуру TiO<sub>2</sub> (M<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>) [2.730, 2.731].

Интересный фазовый переход был обнаружен в ударно-сжатом TiO. Исходная фаза была моноклинной, а после действия взрыва на рентгенограмме обжатого материала исчезли (из-за дефектов) все слабые линии, а оставшиеся сильные линии соответствуют кубической сингонии; следовательно, изменение структуры оказалось кажущимся [2.732].

Заканчивая описание полиморфных превращений при ударном сжатии, рассмотрим необычные фазовые переходы, которые принципиально не могут быть реализованы при статическом нагружении, а именно полиморфизм с уменьшением плотности под действием высоких динамических давлений. Обычно понижение плотности происходит при термических фазовых переходах (CsCl переходит в структуру NaCl при нагревании до 432°C, алмаз превращается в графит и т.д.). Есть однако небольшой круг веществ, например, AgI, PbO, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnS, которые при нагревании превращаются в более плотные фазы. У этих веществ плотные модификации нельзя превратить в рыхлые ни при каких изменениях термодинамических условий, однако под действием ударных волн такие превращения были реализованы, см. [2.733, 2.716, 2.721].

После обнаружения фазовых переходов с понижением плотности при ударном сжатии аналогичные превращения были осуществлены в опытах с облучением, при дроблении кристаллов в шаровой мельнице, при статическом сжатии со сдвигом. Во всех этих случаях происходит полная или частичная аморфизация вещества, после чего при нагревании идёт кристаллизация новой фазы. Поскольку аморфное тело обладает наименьшей плотностью, при нагре-

вании сначала происходит его кристаллизация с образованием фазы минимальной плотности, а дальнейшее нагревание приводит к более плотной фазе. Ясно, что вероятность случайного получения нужных термодинамических условий мала и потому такие переходы встречались редко, но после выяснения механизма аномальных фазовых превращений работа в этом направлении пошла целенаправленно [2.734].

Таблица 2.76 Результаты аномальных фазовых переходов

Вещество	Исходная фаза		Обжатая фаза	
	структура	ρ, г/см <sup>3</sup>	структура	ρ, г/см <sup>3</sup>
SmF <sub>3</sub>	типа LaF <sub>3</sub>	6.93	типа YF <sub>3</sub>	6.64
HoF <sub>3</sub>	типа LaF <sub>3</sub>	7.83	типа YF <sub>3</sub>	7.64
Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	типа Ho <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6.27	новая форма	6.06
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A-форма	7.42	C-форма	6.29
TiO <sub>2</sub>	рутил	4.28	анатаз	3.91
GeSSe	β-фаза	4.0	α-фаза	3.6
GeSTe	β-фаза	5.1	α-фаза	4.7
GeSeTe	β-фаза	5.6	α-фаза	5.2

Данное различие результатов динамического и статического сжатия носит принципиальный характер и определяется отнюдь не термодинамическими причинами. При ударно-волновом сжатии существенную роль играют интенсивные пластические деформации, разрывающие химические связи, создающие дефекты и дислокации и тем самым ускоряющие физико-химические процессы. Наилучшим аналогом динамического нагружения в статическом режиме является комбинация одноосного сжатия со сдвигом. Такие исследования широко проводились в нашей стране, в том числе и в лаборатории автора [2.735, 2.736], где было установлено заметное снижение давления фазового перехода и ускорение твёрдофазных процессов.

Поведение твёрдых тел под давлением удобно описать в форме уравнений состояния. Сводка этих уравнений дана в статьях [2.737-2.739], наиболее часто применяются уравнения Мэрнагана [2.740], Бирча [2.741], Шлоссера, Ферранте и Винета [2.742], Хольцаффеля [2.743]. Последние два уравнения имеют близкие формы:

$$P(x) = 3V_0[(1-x)/x^2] \exp[1.5(B_0'-1)(1-x)] \quad (2.44)$$

$$P(x) = 3V_0[(1-x)/x^5] \exp[1.5(B_0'-3)(1-x)] \quad (2.45)$$

Здесь V<sub>0</sub> – объёмный модуль упругости (величина, обратная сжимаемости), V<sub>0</sub>' – его первая производная по давлению, x = (V/V<sub>0</sub>)<sup>1/3</sup>, V<sub>0</sub> и V – начальный и конечный объёмы тела. Уравнение Хольцаффеля (2.45) выведено для тяжёлых щелочных металлов, уравнение (2.44) применимо к любым простым телам и соединениям, поэтому получило название универсального. В таблице 2.77 приведены V<sub>0</sub> и V<sub>0</sub>' для элементов, в 2.78 – для соединений типа АВ, в 2.79 – для АВ<sub>2</sub>, в 2.80 – для полуморфных и двойных оксидов и комплексных соединений, в 2.81 – для ряда полиморфных модификаций по данным [2.714, 2.744] или оригинальных статей, на которые даны ссылки.

Таблица 2.77 Модули объёмной упругости (ГПа) и их производные по давлению для элементов

A	B <sub>0</sub>	B <sub>0</sub> '	A	B <sub>0</sub>	B <sub>0</sub> '	A	B <sub>0</sub>	B <sub>0</sub> '
Li	11.8	3.6	Ti	105	4.4	Mn	131	5.8
Na	6.5	3.9	Zr	89	3.8	Tc	281	
K	3.2	4.0	Hf	109	4.0	Re	368	5.4
Rb	2.6	3.9	C <sup>a</sup>	456	3.8	H	0.166	7.3
Cs	1.8	3.8	C <sup>b</sup>	34.8	9.0	Cl	13.1	5.2
Cu	142	5.2	C <sup>c</sup>	18.1	5.7	Br	14.3	5.2
Ag	106	5.7	Si	97.8	4.1	I	14.5	5.2
Au	171	6.0	Ge	75.8	4.5	Fe	170	6.1
Be <sup>d</sup>	119	3.4	Sn	54.2	5.2	Co <sup>e</sup>	199	3.6
Mg <sup>d</sup>	35.0	4.2	Pb	43.9	5.4	Ni	183	5.2
Ca	17.6	3.2	V	160	4.3	Ru	316	6.6
Sr	11.7	2.9	Nb	170	4.9	Rh	269	4.5
Ba	9.3	2.6	Ta <sup>f</sup>	195	3.4	Pd	184	6.4
Zn <sup>d</sup>	56	6.1	N	2.8	3.9	Os	410	
Cd <sup>d</sup>	43	6.6	P	34.8	5.3	Ir	364	4.8
Hg <sup>d</sup>	36	6.4	As	59.0	4.3	Pt	280	5.3
Sc	60	2.8	Sb	39.8	5.1	He	0.022	4.4
Y	40	2.4	Bi	31.6	5.7	Ne	1.21	9.2
La	22.6	3.9	Cr	180	5.2	Ar	1.84	4.5
B	187	3.3	Mo	267	4.2	Kr	2.02	4.2
Al	75.2	4.8	W <sup>g</sup>	322	3.8	Xe	2.26	4.6
Ga	58.8	3.0	O	2.2	4.4	Th	60	4.6
In	42.0	5.6	S	9.5	6.0	U	113	6.0
Tl	35.4	5.3	Se	16.9	2.7			
			Te	21.0	5.3			

а) алмаз; б) графит; в) фуллерен C<sub>60</sub> (у C<sub>70</sub> для комнатной температуры B<sub>0</sub> = 8.5, B<sub>0</sub>' = 14.3 [2.745]); д) [2.746]; е) [2.747]; ф) [2.748]; г) [2.749]

Таблица 2.78 Объёмные модули упругости (ГПа) и их производные по давлению для соединений типа MX

M	F	Cl	Br	I				
Li	73.0	5.2	32.4	5.0	24.7	5.6	19.2	6.0
Na	48.0	5.1	25.3	5.2	20.9	5.2	16.5	5.3
K	31.7	5.2	18.2	5.4	15.8	5.4	12.2	5.4
Rb	27.7	5.5	16.7	5.4	14.1	5.4	11.3	5.3
Cs	25.0		18.2	5.4	15.7	5.4	12.2	5.6
NH <sub>4</sub>			19.7	5.3	16.6	4.7	14.9	4.2
Cu			39.3	4.1	38.7	4.0	35.5	4.0
Ag	61 <sup>a</sup>		43.9	6.4	40.6	6.8	24.0	
Tl			23.5	5.3	21.6	5.4	17.1	5.5
M	O	S	Se	Te				
Be	228 <sup>b</sup>	4.5 <sup>b</sup>	105	3.5	92.2	4.0	66.8	4.0

Mg	163	4.1	78.9	3.7	55.2	4.5	60.6	4.1
Ca	114	4.5	64	4.2	51	4.2	42	4.3
Sr	91	5.1	58	5.5	45	5.5	40	5.6
Ba	68.5	5.7	55.6	5.5	41.5	6	35.8	7
Zn	141.4	4.5	76.3	4.4	64.0	4.4	50.0	4.9
Cd	140	5.7	64.3	4.3	55	5.3	43.7	6.0
Hg	44 <sup>c</sup>	7 <sup>c</sup>	68.6		53.8	3.0	45.5	3.0
Ge					40.7 <sup>d</sup>	5.0 <sup>d</sup>	49.9 <sup>d</sup>	3.7 <sup>d</sup>
Sn	23.4	5.3	63.7		50.3	6.3	35.9	5.7
Pb	22.7	17.8	52.9	6.3	50.0	4.9	40.1	5.2
Cr							45.2 <sup>e</sup>	
Mn	155.3	4.9	72	4.2			54	4.3
Fe	174	4.9	73 <sup>f</sup>	4 <sup>f</sup>				
Co	185							
Ni	191 <sup>g</sup>	3.9 <sup>g</sup>						
Th			145	5	125	4	102	3.8
U			105	5	74	5	48	4.9
M	N	P	As	Sb				
B	380	4.0	173 <sup>h</sup>	148	3.9			
Al	200	4.8	86	4.6	77	4.7	56	4.6
Ga	188	3.8	88.3	4.7	75.0	4.6	56	4.5
In	144	4.1	72.9	4.5	58.4	5.0	46.2	4.7
Th	175	4.0	137	5	118	3.4	84	5
U	203	6.3	102	4	100	4.4	62	4

а) [2.623], б) [2.750], в) [2.751], д) [2.752], е) [2.753], ф) [2.754], г) [2.755], h) [2.756]

Таблица 2.79 Объёмные модули упругости (ГПа) и их производные по давлению для соединений типа MX<sub>2</sub>

MX <sub>2</sub>	B <sub>0</sub>	B <sub>0</sub> '	MX <sub>2</sub>	B <sub>0</sub>	B <sub>0</sub> '	MX <sub>2</sub>	B <sub>0</sub>	B <sub>0</sub> '
MgF <sub>2</sub>	111	4.9	HgI <sub>2</sub>	14.6		ThOS <sup>l</sup>	201	3.0
CaF <sub>2</sub>	85.7	5.1	PbI <sub>2</sub>	15.3		UOSe <sup>l</sup>	154	1.8
SrF <sub>2</sub>	71.3	4.8	VI <sub>2</sub>	23.6		CS <sub>2</sub>	1.7	5.6
BaF <sub>2</sub>	57.6	5.0	NiI <sub>2</sub> <sup>d</sup>	27.7	4.8	SnS <sub>2</sub>	25.2	
ZnF <sub>2</sub>	105	4.7	ScH <sub>2</sub>	114	2.9	HfS <sub>2</sub>	31.9	
CdF <sub>2</sub>	106	6.1	YH <sub>2</sub>	81		MoS <sub>2</sub>	43	
PbF <sub>2</sub> <sup>a</sup>	66	7	TiH <sub>2</sub>	128	9.5	MnS <sub>2</sub>	76	5.4
MnF <sub>2</sub>	86.0		ZrH <sub>2</sub>	174	3.2	MnS <sub>2</sub>	214	5.0
FeF <sub>2</sub>	100	4.6	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>k</sup>	39.6	6.7	FeS <sub>2</sub> <sup>m</sup>	117	5.8
CoF <sub>2</sub>	102		Ca(OH) <sub>2</sub>	38.5	5.2	FeS <sub>2</sub> <sup>n</sup>	146	4.9
NiF <sub>2</sub>	119	5.0	CO <sub>2</sub>	2.9	7.8	NbSe <sub>2</sub>	41	
SrCl <sub>2</sub>	36.2		SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	37.4	6.1	TaSe <sub>2</sub>	44	
BaCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	47.2	7.4	SiO <sub>2</sub> <sup>f</sup>	106	6.6	WSe <sub>2</sub>	49	
SnCl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	34	7.4	SiO <sub>2</sub> <sup>g</sup>	300	5.0	MnTe <sub>2</sub> <sup>m</sup>	14.9	16.3
PbCl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	31	4.9	GeO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	30.5	16.8	MnTe <sub>2</sub> <sup>n</sup>	9.2	4.4
VCl <sub>2</sub>	22.1		GeO <sub>2</sub> <sup>g</sup>	259	6.4	ThS <sub>2</sub> <sup>l</sup>	195	2



HgTe <sup>t</sup>	4	42.3	2.1	P <sup>τ</sup>	3	36	4.5
	2+2	16.0	7.3		6	70.7	4.7

a) [2.618], b) [2.652], c) [2.769], d) [2.770], e) [2.771], f) [2.772], g) [2.773], h) [2.683], i) [2.653], j) [2.623], k) [2.774], l) [2.775], m) [2.633], n) [2.634], o) [2.636], p) [2.776], q) [2.627], r) [2.629], s) [2.777], t) [2.778], u) [2.779], v) [2.780], w) [2.781], x) [2.638], y) [2.641], z) [2.782], α) [2.642], β) [2.643], γ) [2.645], δ) [2.646], ε) [2.648], φ) [2.649], φ) [2.783], μ) [2.784], ν) [2.785], λ) [2.786], θ) [2.787], σ) [2.788], τ) [2.789]

Упругость кристаллов должна зависеть стик от их структурных параметров. Первая такая зависимость была установлена Бриджменом [2.790], который на примере ряда металлов и щёлочно-галогидных кристаллов установил, что

$$B_0 V_0^{4/3} = \text{const} \quad (2.44)$$

Позднее Андерсон и Нэйф [2.791] показали, что аналогичное уравнение справедливо также для изоструктурных сульфидов, селенидов и ковалентных веществ. В работе [2.792] для щелочных галогенидов было дано уравнение

$$B_0 V_0 = 6.57 Z_c \quad (2.45),$$

а для окислов и сульфидов

$$B_0 V_0 = 10.84 Z_c^{3/4} \quad (2.46),$$

где  $Z_c$  – валентность катиона.

Для ионных кристаллов из теории Борна следует [2.793]:

$$B_0 V_0 = K_M Z_c Z_a (n-1) / 9r \quad (2.47)$$

где  $K_M$  – константа Маделунга,  $Z$  – валентность иона,  $n$  – среднее значение борновского коэффициента отталкивания для данной пары ионов, и  $r$  – межатомное расстояние.

В статье Козна [2.794] при вычислениях  $B_0$  использовалась диэлектрическая теория Филлипса, которая для кристаллов тетраэдрической структуры с существенно ковалентной связью приводит к соотношению

$$B_0 = (1971 - 220 \lambda) r^{-3.5} \quad (2.48)$$

Это уравнение при  $\lambda = 0$  отвечает простым телам (элементам), при  $\lambda = 1$  соединениям типа  $A^{III}B^V$  и при  $\lambda = 2$  – типа  $A^{IV}B^{VI}$ . Соединениям состава  $A^I B^{VII}$  соответствует уравнение

$$B_0 = 550 r^{-3} \quad (2.49)$$

Вычисления  $B_0$  *ab initio* выполнены только для ограниченных групп кристаллов тетраэдрической структуры [2.795-2.798], а применение теоретических методов к кристаллическим веществам другого строения потребовало введения эмпирических поправок, что естественно снижает ценность получаемых результатов. В статье [2.799] был предложен чисто аддитивный подход к вычислению  $B_0$  с помощью модулей упругостей ионов ( $I_{\pm}$ )

$$B_0 = \frac{1}{2} (I_{+} I_{-}) \quad (2.50)$$

Из приведенных данных следует, что отсутствует единая зависимость  $B$  от  $V$ , поскольку энергия химической связи складывается из ионной, ковалентной и поляризационной составляющих, которые по-разному зависят от расстояния. Поэтому для кристаллов с различной полярностью связи существуют различные зависимости объёмного модуля упругости от межатомного расстояния.

В нашей работе [2.744] физические характеристики полярных связей использованы для вывода единого уравнения, пригодного для приближённого вычисления  $B_0$  кристаллических веществ с тетраэдрической, октаэдрической или кубической координацией атомов. Отсылая за деталями к этой статье, приведём расчётную формулу, которая для всех изученных к настоящему времени веществ даёт результаты с точностью 10%:

$$BV = cZ^{-1/4} [iK_M Z^2 (n-1)/r + 0.845(1-i)ZZ^*n^*/r] \quad (2.51)$$

Объёмные модули упругости, вычисленные по приведенным выше уравнениям, относятся к нормальным термодинамическим условиям (и поэтому содержат индекс «0»), при переходе к фазам высокого давления необходимо вносить соответствующие изменения во все физические параметры, входящие в расчётные уравнения. Предсказать давление, при котором произойдёт фазовый переход, и в какую именно структуру, в настоящее время в общем случае невозможно, хотя для молекулярных веществ типа  $A_2$ , как было показано в [2.680, 2.681] это можно сделать с точностью примерно 10%.

### 2.13 Реальный кристалл. Стёкла. Жидкости

Как уже было сказано выше, при сжатии тела происходит дробление и разориентация кристаллических зёрен, возникают дефекты, дислокации, появляются микротрещины. До какого предельного размера можно раздробить кристалл, чтобы его свойства ещё соответствовали свойствам массивного материала, где можно провести границу между кристаллическим и аморфным телом?

Этот вопрос со структурной точки зрения был рассмотрен в статье Роя [2.800]. Минимальный размер частицы, которая по рентгеновским или электронографическим данным проявляет кристаллические свойства, составляет 30-50 Å; по другим физическим методам от 10 до 100 Å. Важным выводом данной статьи является утверждение о возможности полиморфных модификаций у аморфных тел: в случае  $SiO_2$  образцы, приготовленные разными методами, действительно обладают разными свойствами.

Традиционными методами дробления кристаллов являются механические способы – размол в мельницах или статическое сжатие со сдвигом. Впоследствии стали применять методы ударно-волнового воздействия. Прохождение ударных волн через кристаллы доводит домены до размеров  $\leq 100$  Å [2.714], повидимому, это определяется глубиной фронта волны, где происходят резкие изменения термодинамических параметров. Получающиеся в результате действия взрыва кристаллиты имеют разные размеры по разным кристаллографическим направлениям соответственно анизотропии их прочности, однако повторные нагружения приводят к преимущественному дроблению по большим осям кристаллитов так, что в результате многократного воздействия получают почти изотропные зёрна. Это можно рассматривать как первый шаг к аморфизации кристалла. Переход от ударного воздействия к детонационному превращению твёрдых тел приводит к дальнейшему уменьшению размера частиц.

Определим границу кристалличности путём простого мысленного эксперимента. По мере уменьшения кристаллических зёрен рентгеновские линии на дебаеграме будут уширяться (из-за дисперсности и искажений решётки, вызванных увеличением доли поверхностных атомов) и этот процесс будет продолжаться до тех пор пока соседние линии не сольются с образованием гало. Расчё-



ты показали, что для MgO критическим размером является 10 Å, для SiO<sub>2</sub> – вдвое большая величина [2.714].

Данный подход показывает, что чем выше симметрия кристалла, т.е. чем меньше линий на рентгенограмме, тем сильнее надо дробить кристалл, чтобы уширение рефлексов привело к их слиянию в сплошное гало. Действительно, получить стекло из кристалла NaCl до сих пор не удаётся.

Можно оценить критический размер кристалла и термодинамическим способом. Для перехода кристалла в аморфную фазу надо затратить энергию, необходимую для разрушения его структуры ( $Q_{des tr}$ ), независимо от способа, каким эта работа совершается [2.801]. Если рассматривать в качестве такого способа дробление, то его результатом будет увеличение поверхностной энергии, которая по мере роста может достигнуть  $Q_{des tr}$ , что и будет означать аморфизацию тела. Поскольку плавление тела начинается с момента достижения кристаллом теплосодержания, равного

$$Q_m = \int_0^{T_m} c_p dT \quad (2.52)$$

где  $c_p$  – теплоёмкость кристалла и  $T_m$  – температура плавления, аморфизация наступит когда  $Q_m = Q_{des tr}$ . Расчёты, выполненные с использованием экспериментальных данных по теплоёмкостям и поверхностным энергиям кристаллических веществ, показали, что критический размер у галогенидов и окислов щелочных и щелочно-земельных металлов при 0 К составляет ~ 10 Å, а у металлов ~ 25 Å. Это соответствует фактам более лёгкого образования аморфных тел у металлов, чем у ионных кристаллических соединений. Эти же размеры можно принять за величину «куска кристаллической решётки» в аморфном теле. Рассмотренный подход объясняет также известные факты снижения температуры плавления тела по мере увеличения его дисперсности.

При дроблении кристаллических зёрен происходит уменьшение статистического (эффективного) координационного числа  $N_c^*$ , т.к. атом на поверхности зерна имеет  $N_c^* = N_c - 1$ , на ребре  $N_c - 2$ , на углу  $N_c - 3$  в случае решётки типа NaCl. Оценки показывают [2.712, 2.802], что координационное число при дроблении зёрен до размеров 50-100 Å в среднем понижается на 1-2 (табл. 2.82). В этом случае энергия измельчения (приращение поверхностной энергии) становится сравнимой с теплотой фазового перехода.

Таблица 2.82 Уменьшение координационных чисел при достижении критических размеров (Å) доменов

Кристалл	$\Delta N_c = 1$	$\Delta N_c = 2$
$\alpha$ -Fe	62	34
NH <sub>4</sub> Br	96	52
CsI	100	4
Cs	132	72

В работе [2.803] вычислены эффективные координационные числа атомов в кристаллах разного размера для различного типа решёток кубической симметрии. Для кристаллитов различных структур размером в несколько параметров

ячейки, т.е. для аморфного состояния,  $N_c$  отличаются друг от друга, что означает наличие полиморфных модификаций в аморфном состоянии. Фазовое превращение в аморфном теле впервые было обнаружено в стеклообразном GeO<sub>2</sub>, где координационное число германия после динамического нагружения повысилось до 6, а после отжига – снизилось до 4 [2.804].

Отметим также влияние размера частиц на полиморфное превращение при нормальных и повышенных давлениях. Так, в [2.805] установлено, что AgI в случае частиц размером >500 Å имеет кубическую структуру, меньшего размера – гексагональную; CdSe переходит из структуры ZnS в решётку NaCl при 2.0 ГПа в случае поликристаллов и от 3.6 до 4.9 ГПа в случае частиц размером от 20 до 10 Å [2.724]; начало давления перехода ромбической фазы ZrO<sub>2</sub> в моноклинную увеличивается с 3.4 до 6.1 ГПа при уменьшении размера домена с 100 до 30 Å [2.806].

В связи с проблемой аморфизации встает вопрос о предельно-возможной концентрации дефектов в твёрдом теле. Как было показано в [2.807], ионные кристаллы типа NaCl допускают уменьшение плотности всего на 5-10 %, тогда как графит и гексагональный нитрид бора могут быть получены с вдвое меньшей плотностью. Причина заключается в различном соотношении энергии дефектов и химической или вdw связей.

Влияние дефектов на величину давления фазового перехода было изучено в лаборатории автора [2.722] на примере щелочных галогенидов. В поликристаллических образцах KCl и RbCl создавались дефекты разными методами: многократным статическим нагружением, взрывным воздействием, осаждением из водных растворов органическими жидкостями. По мере роста концентрации дефектов повышалось начало давления фазового перехода, но одновременно понижалось давление обратного перехода с сохранением в пределах нескольких процентов средней величины давления превращения. Если на стадии нагрузки дефекты «выжимаются», а при разгрузке – регенирируются, то отсюда можно оценить петлю гистерезиса [2.808]. В случае галогенидов рублидия она примерно равна величине давления фазового перехода, что позволяет сохранить фазу высокого давления при нагружении сильно дефектного кристалла, что было реализовано в работе [2.809], где исследуемый материал продавливался через фильеры.

Возникновение дефектов в твёрдых телах вплоть до полной аморфизации может происходить не только под действием механических факторов, но и по химическим причинам. В [2.810] рассмотрены примеры, когда в результате ударного сжатия в твёрдых телах начиналось химическое взаимодействие, но вследствие кратковременности рост зерна был ограничен размерами 10-50 Å и после разгрузки материал оказывался в аморфном состоянии. Радиационная аморфизация во многом аналогична ударно-волновому способу [2.714].

Для аморфных тел характерно ослабление или полное исчезновение теплового эффекта плавления. Последнее считалось характерным признаком стеклообразного состояния тела, т.е. замороженного расплава, когда скорость охлаждения превышает скорость кристаллизации твёрдой фазы. В случае ионных веществ скорость кристаллизации очень велика и потому получение аморфных фаз в данном случае представляет большой интерес.

Аморфное состояние было зафиксировано в твёрдом растворе KCl–CsCl после ударного сжатия или в процессе охлаждения расплавленных компонентов [2.811]. Поскольку при высокой температуре этот твёрдый раствор существует в

структуре NaCl, а при  $T < 469^\circ \text{C}$  один из компонентов ( $\text{CsCl}$ ) переходит в объёмноцентрированную структуру, нехарактерную для KCl, аморфное состояние есть результат обратного фазового перехода типа  $\text{CsCl} \rightarrow \text{NaCl}$  высокотемпературного твёрдого раствора  $\text{KCl}-\text{CsCl}$ .

Недавно синтезированы и изучены нейтронографическим методом стёкла составов  $55\text{LiCl}(\text{LiBr})-32\text{KCl}(\text{KBr})-8\text{CsCl}(\text{CsBr})-5\text{BaCl}_2(\text{BaBr}_2)$ ,  $50\text{LiCl}-40\text{KCl}-10\text{CsCl}$ ,  $50\text{LiI}-9\text{KI}-36\text{CsI}-5\text{BaI}_2$ . Длины связей и координационные числа лития в этих стёклах равны:  $\text{Li}-\text{Cl}$  2.37 Å,  $N_c = 4.4$ ;  $\text{Li}-\text{Br}$  2.49 Å,  $N_c = 3.8$ ;  $\text{Li}-\text{I}$  2.70 Å,  $N_c = 3.9$  [2.812]. В этих системах дезорганизующим структуру фактором является большое различие в ионных радиусах  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , не позволяющее образоваться в соответствии с правилами Гольдшмидта регулярным твёрдым раствором, а также возможно – гигроскопичность галогенидов лития и бария.

Очень интересный случай образования стеклообразных твёрдых растворов  $\text{NH}_4\text{I}-\text{KI}$  описан в статье [2.813]: в  $\text{NH}_4\text{I}$  ион аммония динамически разориентирован и при охлаждении его твёрдого раствора с KI эта разориентация создаёт стеклообразное состояние.

Результаты структурных исследований стёкол, состоящих из индивидуальных веществ, а именно – межатомные расстояния и координационные числа приведены в табл.2.83.

Таблица 2.83 Структура аморфных тел, стёкол

A	$N_c$	d, Å	$A_n B_m$	$N_c(A)$	d, Å	$A_n B_m$	$N_c(A)$	d, Å
$B^a$	6.3	1.80	$\text{BeF}_2^d$	3.9	1.553	$\text{Sb}_2\text{Se}_3^c$	2.6	2.58
$C^b$	3.9	1.52	$\text{ZnCl}_2^c$	5.1	2.346	$\text{SiO}_2^d$	3.9	1.611
$\text{Si}^c$	4	2.35	$\text{B}_2\text{O}_3^c$	2.9	1.375	$\text{GeO}_2^f$	3.75	1.742
$\text{Ge}^c$	4	2.47	$\text{As}_2\text{O}_3^e$	3	1.775	$\text{GeS}_2^g$	2.5	2.23
$P^c$	2.9	2.24	$\text{As}_2\text{S}_3^c$	3	2.28	$\text{GeSe}_2^g$	2.5	2.38
$\text{As}^c$	3	2.49	$\text{As}_2\text{Se}_3^c$	3	2.40	$\text{P}_2\text{O}_5^h$	4	1.432 <sup>h</sup>
$\text{Se}^c$	2	2.347						

a)[2.814], b)[2.815], c)[2.488], d)[2.816], e)[2.817], f)[2.818], g)[2.819], h) [2.820], конечные связи в сочленённых тетраэдрах, длина мостиковых связей 1.581 Å

Кратчайшие расстояния и координационные числа в стёклах и породивших их кристаллах очень близки, всё различие заключается в дальнем порядке. Вопрос в том, на какое расстояние от выбранного атома простирается ближний порядок, о каких размерах «кусков кристаллической решётки» можно говорить. Именно это является предметом изучения стёкол в последние годы.

Рассмотрим теперь строение расплавов. При нагревании анизотропных кристаллов сначала происходит разрушение самых слабых связей, затем – более прочных. В результате вблизи температуры плавления система будет иметь строение, промежуточное между кристаллическим и жидким состояниями, где будут существовать «куски кристаллической решётки» размером от 10 до 100 Å. Другим примером частичного плавления кристалла может служить поведение  $\text{AgI}$ , который при  $146^\circ \text{C}$  претерпевает переход с делокализацией катиона, начинающего свободно перемещаться в межанионных пустотах под влиянием внешнего воздействия. В результате электропроводность высокотемпературной фазы  $\text{AgI}$

сравнима с проводимостью расплавов более ионных солей. Объяснение этого факта заключается в том, что при  $146^\circ \text{C}$  происходит как бы плавление катионной подрешётки, тогда как анионная подрешётка плавится лишь при  $555^\circ \text{C}$ , т.е. вместе с физическим плавлением кристалла.

В работе [2.821] это же вещество было изучено методом радиального распределения электронной плотности. Вследствие хаотичного распределения  $\text{Ag}^+$  на рентгенограмме появляется гало и гармонический анализ позволил определить  $N_c = 5$  и  $d(\text{Ag}-\text{Ag}) = 2.75 \text{ Å}$ . Очень подробно исследовалось также поведение  $\text{AgBr}$  при нагревании до температуры плавления [2.822]. Параметр ячейки в интервале от  $190^\circ$  до  $400^\circ \text{C}$  увеличивается с 5.82 до 5.94 Å, концентрация межузельных ионов  $\text{Ag}^+$  возрастает от 1.8 до 5.0% и соответственно с 98 до 87% снижается количество ионов  $\text{Ag}^+$ , занимающих фиксированные позиции в решётке. Другие примеры позионного разупорядочения атомов при нагревании можно найти в книге Уббелодде [2.823].

Интересные превращения происходят при нагревании веществ, в структуру которых входят анизотропные ионы. Так, при нагревании  $\text{NaNO}_3$  в интервале  $250^\circ-275^\circ \text{C}$  происходит фазовый переход из структуры  $\text{CaCO}_3$  в NaCl за счёт вращения в кристаллическом пространстве иона  $\text{NO}_3^-$  и приобретения им сферической формы. В случае галогенидов аммония фазовые переходы с вращением иона  $\text{NH}_4^+$  происходят при температурах  $184.3^\circ$ ,  $137.8^\circ$  и  $17.6^\circ$  в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  соответственно. Причина здесь заключается в ослаблении ион-дипольного взаимодействия (или водородных связей) в приведенном ряду, которое фиксировало положение иона аммония в кристаллическом пространстве. В  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  обнаружено 5 полиморфных модификаций, испытывающих последовательные превращения при следующих температурах:

$-18^\circ$        $+32^\circ$        $84.2^\circ$        $125^\circ$        $169.6^\circ$

гексагон.  $\rightarrow$  ромбич.  $\rightarrow$  ромбич.  $\rightarrow$  тетрагон.  $\rightarrow$  кубич.  $\rightarrow$  жидкость  
 в структуре самой высокотемпературной модификации статистически «вращаются» оба иона, приобретая сферическую симметрию. Повышение симметрии кристаллов перед плавлением отражает неизбежную стадию подготовки анизотропных кристаллов к переходу в изотропное жидкое состояние.

Расплав обычно имеет меньшую плотность, чем кристалл; например, хлориды одно-, двух- и трёхвалентных металлов при плавлении увеличивают свой объём на  $\sim 20\%$  [2.824]. Исключение составляют Sb, Ga, Bi и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые плавятся с уменьшением объёма соответственно на 1, 3.2, 3.4 и 8.3%.

Таблица 2.84 Сравнение структур кристаллов и расплавов

Элемент	Кристалл		Расплав		
	$N_c$	d, Å	$t_f, ^\circ\text{C}$	$N_c$	d, Å
Li	8	3.04	180	9.5	3.15
Na	8	3.72	100	8.5	3.82
K	8	4.54	70	8.5	4.65
Rb	8	4.95	40	9.5	4.97
Cs	8	5.32	100	10.9	5.33
Cu	12	2.56	1090	10.1	2.55
Ag	12	2.89	1054	11.5	2.85
Au	12	2.88	1100	9-11	2.85

Mg	12	3.20	675	10.4	3.20
Zn	6+6	2.66+2.91	425	9.9	2.74
Cd	6+6	2.98+3.29	325	8.3	3.06
Hg	6+6	3.00+3.47	20	8.7	3.07
B	6.5	1.80	2600	5.8	1.76
Al	12	2.86	670	9.9	2.86
Ga	1+6	2.44+2.75	20	11	2.84
In	4+8	3.25+3.37	170	10.5	3.30
Tl	6+6	3.41+3.46	350	11.5	3.30
Si	4	2.35	1330	5.6	2.42
Ge	4	2.45	940	5.7	2.75
Sn	6	3.075	240	8.2	3.20
Pb	12	3.50	330	12	3.40?
Sb	3	2.91	640	6.8-9.4	2.85?
Bi	3	3.07	400	8	3.40?
S	2	2.05	130	1.7-2.4	2.07
Se	2	2.32	230	2.5	2.35
Te	2	2.86	450	2.4	2.95
Cr	8	2.50	1900	10.9	2.58
Fe	8	2.48	1550	8.2	2.52
Ni	12	2.49	1460	9.5	2.45
Pt	12	2.775	1800	11.2	2.73

Структуры расплавов элементов приведены в табл.2.84, составленной по данным [2.814,2.825-2.828]. В этой таблице для кристаллов даны кратчайшие межатомные расстояния и координационные числа, для расплавов – среднестатистическое число ближайших соседей и соответствующие им длины связей, а также температуры, при которых определена структура. При других температурах структурные характеристики могут отличаться, например, у теллура при 683°C длина связи равна 2.82 Å и  $N_c = 2.4$ , а при 1003°C соответственно 2.91 Å и  $N_c = 3.1$  [2.829].

Анализ этой таблицы показывает, что строение металлов при плавлении меняется незначительно, за исключением элементов, имеющих молекулярную или гетеродесимметричную структуру, в которой при плавлении направленные связи разрушаются, упаковка становится более плотной и координационные числа растут (Ga, Sb, Bi). Структура неметаллов при плавлении практически не изменяется, но при перегреве у них обнаруживается металлическая проводимость.

Совместное рентгено- и нейтронографическое изучение расплавов элементов, выполненное Такеда с сотр. [2.830-2.835], позволило определить электронную структуру атомов. На картах электронной плотности изученных расплавов были зафиксированы следующие ближайшие минимумы и максимумы, соответствующие границе атомного остова и центру тяжести валентного электронного облака (Å):

	Mg	Zn	Ga	Tl	Sn	Pb	Bi	Te
$r_{\min}$	0.75	0.74	0.70	0.80	0.72	0.80	0.7	0.8
$r_{\max}$	1.10	1.10	1.18	1.10	0.96	1.08	0.94	1.7

Минимальные размеры атомов соответствуют радиусам катионов, т.е. строение металла действительно отвечает системе катионов, окружённых

делокализованными валентными электронами. В случае же теллура первый максимум отвечает изолированной электронной паре, а второй – связевым электронам.

Помимо металлов, подробно исследовались расплавы галогенидов, окислов и халькогенидов металлов. В табл.2.85 представлены результаты структурного исследования расплавов галогенидов одновалентных металлов по данным [2.836-2.842].

Таблица 2.85 Структура расплавов галогенидов состава MX

M	F		Cl		Br		I	
	d, Å	$N_c$	d, Å	$N_c$	d, Å	$N_c$	d, Å	$N_c$
Li	1.95	3.7	2.45	3.8	2.64	4.4	2.82	4.6
Na	2.30	4.1	2.77	3.7	3.05	3.5	3.15	4.0
K	2.65	4.9	3.15	4.0	3.32	3.8	3.52	4.0
Rb			3.28	4.8	3.4	4.1	3.65	4.6
Cs			3.48	4.5	3.66	4.6	3.85	4.5
Cu			2.30	3.0	2.45	3.0	2.62	3.2
Ag			2.62		2.73	4.4	2.90	4.5

При плавлении уменьшается координационное число и увеличивается объём. Объяснение этим фактам может быть тройное: 1) в расплаве сохраняются элементы кристаллической решётки, но с большей концентрацией вакансий; 2) в точке плавления формируются тетраэдрические комплексы  $[MX_4]^{3-}$ , которые статистически перемешаны со свободными катионами; 3) хаотически перемешаны кристаллиты, внутри которых ионы расположены упорядоченно, причём размер кристаллитов колеблется от 15 до 100 атомов.

Как можно видеть, в большинстве случаев координационные числа катионов близки к 4 и только для очень крупных – приближаются к 6 или даже 9. Это означает, что по сравнению с кристаллическим состоянием координация и длины связей атомов несколько уменьшаются. В случае расплавов комплексных соединений длины связей центрального атома зависят от внешнесферных катионов, так же как и в кристаллическом состоянии. Например, длина связи Zn–Cl уменьшается при переходе от  $ZnCl_2$  к  $Rb_2ZnCl_4$  от 2.31 до 2.28 Å, тогда как расстояния Rb–Cl растёт от 3.28 в  $RbCl$  до 3.41 Å в  $Rb_2ZnCl_4$  [2.867]. В работе [2.868] на примере расплавов  $MX-AlX_3$  показано влияние  $N_c(Al)$  на длину связи Al–X: комплекс  $[AlF_4]^-$   $[AlF_5]^{2-}$   $[AlF_6]^{3-}$   $[AlCl_4]^-$   $[AlCl_6]^{3-}$  структура тетраэдр бипирамида октаэдр тетраэдр октаэдр  $d(Al-X)$  1.71 1.78, 1.81 1.90 2.15 2.39 Å

Важнейшими объектами, конечно, являются вода и водные растворы солей, а также растворы солей в органических средах. История и основные результаты изучения структуры воды и растворов, полученные до 1956 г., приведены в книге Самойлова [2.869]. Основополагающим в этом направлении является исследование Берналла и Фаулера (1933), показавшее, что каждая молекула  $H_2O$  окружена по тетраэдру четырьмя другими молекулами на расстояниях 2.76 Å. Соседние молекулы соединены водородными связями так, что каждый атом водорода одной молекулы  $H_2O$  ориентирован к атому кислорода другой молекулы. Позднее Морган и Уоррен (1938) показали, что в действительности у жидкой воды  $N_c = 4.4$ , а у льда 4. Это вызвано тем, что при плавлении льда отдель-

Таблица 2.86 Структура расплавов галогенидов, окислов и халькогенидов состава  $A_nB_m$ .

$MX_{2,3}$	d, Å	$N_c$	$MX_{3,4}$	d, Å	$N_c$	$M_nX_n$	d, Å	$N_c$
MgCl <sub>2</sub> <sup>ab</sup>	2.42	4.3	ScCl <sub>3</sub> <sup>i</sup>	2.48	4.8	Cu <sub>2</sub> Se <sup>r</sup>	2.52	4
CaCl <sub>2</sub> <sup>ab</sup>	2.78	5.3	ScI <sub>3</sub> <sup>i</sup>	2.76	4.7	Cu <sub>2</sub> Te <sup>r</sup>	2.53	
SrCl <sub>2</sub> <sup>ab</sup>	2.9	6.0	YCl <sub>3</sub> <sup>i</sup>	2.67	5.7	Ag <sub>2</sub> Se <sup>ra</sup>	2.74	3.5
BaCl <sub>2</sub> <sup>ab</sup>	3.1	7.0	LaCl <sub>3</sub> <sup>k</sup>	2.93	8.2	Ag <sub>2</sub> Te <sup>s</sup>	2.88	3.2
ZnCl <sub>2</sub> <sup>acd</sup>	2.29	4.1	LaBr <sub>3</sub> <sup>k</sup>	3.01	7.4	Tl <sub>2</sub> Se <sup>rt</sup>	3.3	9
ZnBr <sub>2</sub> <sup>c</sup>	2.42	3.9	LaI <sub>3</sub> <sup>k</sup>	3.18	6.7	Tl <sub>2</sub> Te <sup>r</sup>	3.41	
ZnI <sub>2</sub> <sup>c</sup>	2.63	4.2	PBr <sub>3</sub> <sup>l</sup>	2.24	3	CuSe <sup>r</sup>	2.52	
CdCl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	2.42	3.9	SbCl <sub>3</sub> <sup>m</sup>	2.35	3	CuTe <sup>u</sup>	2.55	2.9
CdI <sub>2</sub> <sup>f</sup>	2.90		FeCl <sub>3</sub> <sup>i</sup>	2.23	3.8	ZnTe <sup>v</sup>	2.69	4.3
MnCl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2.50	4.0	UCl <sub>3</sub> <sup>n</sup>	2.84	12	CdTe <sup>v</sup>	2.83	3.7
NiCl <sub>2</sub> <sup>adg</sup>	2.31	4.3	CCl <sub>4</sub> <sup>o</sup>	1.77	4	HgTe <sup>v</sup>	2.93	6.3
NiBr <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2.47	4.7	CClF <sub>3</sub> <sup>p</sup>	1.75	4	NiTe <sup>u</sup>	2.56	4.5
NiI <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2.60	4.2	CF <sub>3</sub> Cl <sup>p</sup>	1.33	4	GaAs <sup>w</sup>	2.56	5.5
AlF <sub>3</sub> <sup>h</sup>	1.85	6	CBr <sub>4</sub> <sup>q</sup>	1.93	4	GaSb <sup>x</sup>	2.95	5.4
AlCl <sub>3</sub> <sup>i</sup>	2.11	4	CBrF <sub>3</sub> <sup>p</sup>	1.90	4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>y</sup>	1.37	5.3
AlBr <sub>3</sub> <sup>j</sup>	2.29	4	CF <sub>3</sub> Br <sup>p</sup>	1.33	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>z</sup>	1.76	4.4
GaBr <sub>3</sub> <sup>j</sup>	2.34	4	SiCl <sub>4</sub> <sup>o</sup>	2.01	4	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> <sup>r</sup>	2.95	3
GaI <sub>3</sub> <sup>j</sup>	2.54	4	GeCl <sub>4</sub> <sup>o</sup>	2.11	4	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> <sup>m</sup>	2.43	2.6
InCl <sub>3</sub> <sup>i</sup>	2.35	5-6	GeBr <sub>4</sub>	2.27	4	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> <sup>m</sup>	2.72	2.7
			SnCl <sub>4</sub> <sup>o</sup>	2.29	4	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> <sup>m</sup>	2.93	4.4
			TiCl <sub>4</sub> <sup>o</sup>	2.17	4	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> <sup>m</sup>	2.83	4.1
			VCl <sub>4</sub> <sup>o</sup>	2.14	4	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> <sup>m</sup>	3.18	5.0
						GeSe <sub>2</sub> <sup>m</sup>	2.40	3.2
						V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a</sup>	1.70	3.6

a) [2.843], b) [2.838], c) [2.844], d) [2.845], e) [2.846], f) [2.847], g) [2.848], h) [2.849], i) [2.850], j) [2.851], k) [2.852], l) [2.853], m) [2.488], n) [2.854], o) [2.855], p) [2.856], q) [2.857], r) [2.829], s) [2.858], t) [2.859], u) [2.860], v) [2.861], w) [2.862], x) [2.863], y) [2.864], z) [2.865], α) [2.866]

ные молекулы «проваливаются» в межмолекулярные пустоты и тем увеличивают плотность по сравнению с твёрдым телом. Вообще, ослабление или разрыв водородных связей при нагревании повышает координационное число и плотность воды. Соответственно, понижение температуры увеличивает среднее расстояние между молекулами воды [2.870].

Растворы солей в воде представляют собой типичные структуры внедрения, где ионы размещаются в межмолекулярных пустотах, ориентируясь своими положительными или отрицательными зарядами к соответствующему полюсу диполя молекулы H<sub>2</sub>O. Самойлов, анализируя рентгеновские данные и пользуясь разработанным им методом термодимического определения координации ионов в водных растворах, пришёл к выводу, что в разбавленных растворах ионы замещают молекулу воды и их  $N_c \approx 4$ . В концентрированных

растворах ионы координируют вокруг себя молекулы воды и их структура напоминает строение кристаллогидратов, причём в таких растворах кратчайшие расстояния между ионами Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и ближайшими молекулами воды в пределах 5% совпадает с суммой радиусов ионов и молекулы воды (1.40 Å). Дальнейшие дифракционные исследования структуры водных растворов разнообразных солей подтвердили этот вывод [2.871-2.875].

Усреднённые значения расстояний ион-кислород и координационные числа этих ионов по отношению к молекулам воды приведены в левых колонках табл.2.87. Расстояния ион-галоген и соответствующие координационные числа в водных растворах солей по данным [2.872,2.876] представлены в табл.2.88.

Таблица 2.87 Расстояния (Å) и координация ионов в водных растворах и кристаллогидратах

A <sup>n+</sup>	раствор		кристалл		A <sup>n+</sup>	раствор		кристалл	
	d(A-O)	N <sub>c</sub>	d(A-O)	N <sub>c</sub>		d(A-O)	N <sub>c</sub>	d(A-O)	N <sub>c</sub>
Li <sup>+</sup>	2.09	4.3	1.91	4	Mn <sup>2+</sup>	2.18	6	2.16	6
Na <sup>+</sup>	2.44	5.6	2.44	6	Fe <sup>2+</sup>	2.12	6	2.13	6
K <sup>+</sup>	2.81	6.2	2.87	6	Co <sup>2+</sup>	2.09	6	2.09	6
Rb <sup>+</sup>	2.89		3.05		Ni <sup>2+</sup>	2.06	6	2.06	6
Cs <sup>+</sup>	3.06	6	3.2	9	Al <sup>3+</sup>	1.89	6	1.88	6
Ag <sup>+</sup>	2.41	3.4			Ga <sup>3+</sup>	1.97	5.9		
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2.74	4			In <sup>3+</sup>	2.15	6	2.13	6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.94	4	3.19	8	Tl <sup>3+</sup>	2.23	5.5	2.24	6
Be <sup>2+</sup>	1.67	4	1.62	4	Y <sup>3+</sup>	2.36	8	2.44	9
Mg <sup>2+</sup>	2.09	6	2.07	4	La <sup>3+</sup>	2.53	8.3	2.54	9
Ca <sup>2+</sup>	2.41	6.5	2.40	6	Fe <sup>3+</sup>	2.02	5.9		
Sr <sup>2+</sup>	2.63	8	2.62	8	Cr <sup>3+</sup>	1.98	5.9	1.91	6
Ba <sup>2+</sup>	2.81	8	2.85	8	Rh <sup>3+</sup>	2.05	6		
Cu <sup>2+</sup>	1.98	4	1.97	6	Th <sup>4+</sup>	2.52	8		
Zn <sup>2+</sup>	2.09	5.6	2.12	6	U <sup>4+</sup>	2.50	8		
Cd <sup>2+</sup>	2.30	6	2.29	6	F <sup>-</sup>	2.66	5	2.76	
Hg <sup>2+</sup>	2.36	6.3			Cl <sup>-</sup>	3.17	6.1	3.27	
Sn <sup>2+</sup>	2.29	3.2			Br <sup>-</sup>	3.32	5.8	3.46	
Cr <sup>2+</sup>	2.19	6			I <sup>-</sup>	3.60	6.6	3.62	

Естественно сопоставить межатомные расстояния в концентрированных водных растворах с длинами связей металл-кислород в кристаллогидратах тех же катионов. Эти расстояния оказались практически одинаковыми. Дракин установил [2.877], что они близки и к расстояниям M-O в окислах при условии равенства координационных чисел. Это важно, поскольку означает отсутствие геометрического различия в нормальных и донорно-акцепторных связях. Фридман и Льюис [2.878] развили данный подход – они рассмотрели, в частности, способ координации молекул воды в структуре, которые могут присоединяться к катионам либо отрицательным концом диполя, либо изолированной электронной парой. В первом случае получается тригональная конфигурация, во втором – тетраэдрическая. Структурный анализ кристаллогидратов показал, что молеку-

лы воды ориентированы тетрагональным образом, когда центральным атомом аквакомплекса являются катионы с зарядами +1, +2 или крупные катионы, например ионы лантанидов, с зарядами +3. В случае маленьких высокозаряженных катионов ориентация, как правило, тригональная. Длины связей металл-вода в кристаллогидратах выписаны в правых столбцах табл.2.87, составленной по данным [2.488,2.879,2.880]. Обзор экспериментальных и теоретических исследований по координации молекул воды в растворах электролитов разной концентрации содержится в [2.873].

В табл.2.89 приведены результаты изучения структуры растворов бинарных и комплексных соединений в органических средах [2.878,2.880]. Представленные межатомные расстояния M-O и M-X практически совпадают с соответствующими длинами связей в водных растворах, хотя имеются и определённые различия. Так, по данным [2.881] ионы  $Mn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  в тетраметилмочевине имеют координационные полиэдры в виде квадратной пирамиды,  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  – искажённые тетраэдры,  $Zn^{2+}$  – тетраэдр,  $Cd^{2+}$  и  $In^{3+}$  – октаэдры,  $Fe^{2+}$  – квадратную пирамиду или тригональную бипирамиду, тогда как в водных растворах все перечисленные ионы имеют октаэдрическое окружение.

Таблица 2.88 Длины связей металл-галоген (Å) в водных растворах

M-X	d(M-X)	$N_c(M)$	M-X	d(M-X)	$N_c(M)$
$Cu^{II}-Cl$	2.26	4	$Tl^{III}-Cl$	2.43	4
$Cu^{II}-Cl$	2.43	6	$Tl^{III}-Cl$	2.59	6
$Cu^{II}-Br$	2.43	4.2	$Cr^{III}-Cl$	2.31	6
$Ag-Cl$	2.29	3.6	$Mn^{II}-Cl$	2.49	6
$Ag-Br$	2.43	3.9	$Mn^{II}-Br$	2.62	6
$Zn-Cl$	2.29	4	$Fe^{III}-Cl$	2.25	4
$Zn-Br$	2.40	3.9	$Fe^{III}-Cl$	2.33	6
$Zn-I$	2.61	4	$Fe^{II}-Br$	2.61	5.9
$Cd-Cl$	2.58	4	$Co^{II}-Cl$	2.41	6.1
$Cd-I$	2.80	4	$Co^{II}-Br$	2.58	6.1
$Hg-Cl$	2.47	4	$Ni^{II}-Cl$	2.44	6
$Hg-Br$	2.61	4	$Ni^{II}-Br$	2.58	6
$Hg-I$	2.78	4	$Rh^{III}-Cl$	2.33	6
$In-Cl$	2.52	6	$Pt^{II}-Cl$	2.31	4
$Tl^{III}-Cl$	2.37	2	$Pt^{IV}-Cl$	2.33	6
$Tl^{III}-Cl$	2.40	3	$Pt^{IV}-Br$	2.47	6

M	Cl	Br	I	O	S	N
Zn		2.40		2.13		
Cd			2.78	2.30	2.60	2.23
Hg	2.53	2.63	2.80	2.39	2.63	2.45
Ga	2.15					
Tl			2.77			

Причина такого различия понятна: органические растворители имеют более низкие значения диэлектрической проницаемости, чем вода, поэтому диссоциация ослаблена и связи носят более ковалентный характер. Кроме того, молекулы растворителя могут быть инертными или давать различные комплексы с основным веществом:  $GaCl_3$  мономерен в растворе мезитилена, но даёт  $\eta^6$ -комплекс в арене, в бензоле  $GaCl_3$  существует в виде димера  $Cl_2Ga(\mu Cl)_2GaCl_2$  [2.880].

Таблица 2.90 Длины связей (Å) в соединениях, растворённых в органических средах

M	Cl	Br	I	O	S	N
Cu	2.24			1.99		
Ag		2.59	2.82	2.42	2.53	2.30
Mg				2.06		1.93
Sr				2.54		2.57
Ba				2.76		2.78