

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

А. А. ВОРОБЬЕВ

Теория химической связи показывает, что в кристаллах конфигурация электронных оболочек соответствует состояниям для иона Na $1 S^2, 2 S^2$ и $2 p^6$, а для иона Cl^- состояниям $1 S^2, 2 S^2, 2 p^6, 3 S^2$ и $3 p^6$.

При равномерном распределении зарядов в ионах энергия взаимодействия, возникающая между соседними ионами, зависит только от расстояния между ними и дается формулой Борна. Величина силы отталкивания между ионами определяется распределением и числом электронов на внешних оболочках ионов. Для ионов Na^+ , имеющих на внешней оболочке восемь электронов, показатель больше, чем для ионов лития, имеющих на внешней оболочке только два электрона. Квантово-механические поправки к теории Борна позволили учесть энергию кристалла при $^\circ K$ и добавку к энергии сил сцепления, учитывающую вандервальсово взаимодействие между ионами или атомами типа инертных газов. Для щелочно-галогидных кристаллов возрастание энергии сил притяжения за счет вандервальсового взаимодействия: диполь-диполь и диполь-квадруполь составляет несколько процентов общей величины энергии решетки, а для галогидных соединений серебра, вследствие их большей поляризуемости, возрастание энергии взаимодействия больше и для $AgBr$ достигает 14%.

Поправка за счет сил вандервальсового взаимодействия в рассматриваемых соединениях больше для более тяжелых элементов, испытывающих большую поляризацию.

Поправка за счет энергии нулевого состояния имеет большую величину для соединений, образованных из легких элементов, для которых частота характеристических дебаевских колебаний выше.

Следовательно, изменение химического состава в ряду щелочно-галогидных соединений сопровождается изменением удельной роли определенного типа химической связи в соединении, что связано с изменением их свойств, прослеженное нами экспериментально.

Химическая связь в ионных кристаллах описывается теоретически без учета их изменения при отступлении от стехиометрического состава соединения, наличия примесей или нарушения расчетной структуры. Отклонения реального кристалла от идеального существенно изменяют

многие физические свойства кристаллов и в том числе устойчивость структуры. В случае введения примесей в кристалл возможно изменение типа химической связи, как это наблюдается для полупроводников.

В 1925 г. Фридерикс высказал предположения, что высокое электрическое сопротивление имеют соединения, у которых не все валентные электроны находятся в связанном состоянии. Он отметил также малую электронную проводимость молекулярных кристаллов.

В 1944 г. Майер сделал следующие выводы.

1. Электрическая удельная проводимость твердых соединений связана с взаимным расположением электронов в составляющих соединения атомах.

2. Полупроводники и изоляторы являются соединениями с нормальной валентностью. Соединения, которые не соответствуют правилу валентности, и соединения со структурными отклонениями от стехиометрии являются металлическими проводниками.

Уменьшение энергии связи в молекуле щелочно-галлоидных соединений и соответственно уменьшение доли химической связи ионного типа сопровождается уменьшением устойчивости кристаллов к внешним воздействиям, что исследовалось в Томском политехническом институте.

При заданном типе кристаллической структуры ионных щелочно-галлоидных соединений их физические и химические свойства систематически изменяются при замещении катиона или аниона другим большего ионного радиуса.

Энергия кристаллической решетки уменьшается с ростом суммы атомных чисел галоида и щелочного металла ($Z = Z_{\text{г}} + Z_{\text{м}}$), приближаясь при больших $Z_{\text{г}}$ к постоянной величине.

Изменение энергии кристаллической решетки сопровождается изменением физических и химических свойств и характеристик соединений, определяемых этой величиной, например, с уменьшением энергии решетки уменьшаются теплоты: образования соединения, диссоциации, гидратации, плавления, активации при диффузии, ионной электропроводности, диэлектрических потерь, теплота активации при образовании ионных вакансий, температура плавления, механическая и электрическая прочность тела; уменьшаются время залечивания дефектов в решетке, температура распада агрегатов вакансий и дефектов и вследствие этого уменьшаются время и температура отжига кристаллов и др.

Процессы в кристаллической решетке, связанные с перемещением частиц, вакансий, образованием различных центров повреждений, однозначно определяются энергией решетки.

Закономерные изменения свойств наблюдаются для реальных дефектных кристаллов, что, вероятно, является следствием зависимости равновесной концентрации вакансий, дислокаций и других физических дефектов структуры кристалла от состава соединения и условий, в которых он находится. В кристаллах с меньшей энергией решетки дефекты легче образуются и с меньшей энергией активации, но зато и легче залечиваются. Поэтому после одинаковых воздействий меньшая равновесная концентрация дефектов сохранится в кристаллах с меньшей энергией решетки. Вследствие этого кристаллы KJ будут иметь более совершенную структуру, чем кристаллы LiF. Этот вывод подтверждается многими кинетическими закономерностями изменения свойств при воздействии на кристалл, когда одновременно происходят процессы накопления и отжига дефектов. Вследствие медленного образования накопления и сохранения дефектов, в кристаллах с большей энергией решетки кинетические кривые, характеризующие изменения свойств таких кристаллов при внешнем воздействии, вначале нарастают медленно,

а затем, по мере накопления дефектов, быстрее. Для кристаллов с малой энергией решетки кинетические кривые имеют другой ход. В соответствии с быстрым нарастанием концентрации дефектов в начале процесса наблюдается быстрое изменение свойства и соответствующей характеристики, затем замедление этого роста и насыщение, которое наступает тогда, когда скорость роста дефектов становится равной скорости их распада.

В согласии с высказанным выше положением о малой концентрации дефектов в кристаллах с небольшой энергией связи между ионами находится известный факт, что в кристаллах КJ трудно создаются *F*-центры окраски, так как в них мало вакансий. После создания в кристалле КJ вакантных анионных узлов и окрашивания кристалла КJ. *F*-центры в кристалле быстро разрушаются при комнатной температуре. Происходит залечивание дефектов. Поэтому кристалл после его обесцвечивания опять трудно окрашивается. Электронные свойства кристаллов и их характеристики находятся в закономерной зависимости от энергии решетки. Электронные свойства можно рассмотреть представляя кристалл как систему взаимодействующих ионов. При этом основная заполненная полоса уровней энергии и зона проводимости связываются с определенным состоянием ионов, образующих кристалл. Для определения электронных уровней в изолированных атомах примем энергию покоя свободного электрона в вакууме равной нулю. Самый нижний свободный уровень свободного иона Na^+ соответствует $3S$ состоянию, который расположен ниже нулевого уровня на величину, равную энергии ионизации — $5,12 \text{ эв}$. Наивысший заполненный уровень для иона Cl^- есть $3p$, расположенный ниже уровня вакуума на величину энергии средства электрона к атому Cl^- , равную — 4 эв .

Следовательно свободный $3S$ уровень лежит ниже занятого $3p$ электронного уровня на величину $1,12 \text{ эв}$.

По мере сближения свободных Na^+ и Cl^- и увеличения энергии кулоновского взаимодействия относительное расположение уровней энергии изменяется и при некотором расстоянии между ионами происходит изменение взаимного расположения электронных уровней и при дальнейшем уменьшении расстояния между ионами занятые верхние уровни $3p$ иона Cl^- располагаются ниже, чем свободные $3S$ уровни Na^+ .

Когда расстояние между ионами достигает величины, равной периоду решетки, при котором волновые функции соседних ионов одинакового знака перекрываются, тогда дискретные атомные электронные уровни расширяются в зоны. Период решетки определяет расстояние между зонами и ширину зон. Уровни, соответствующие парам одноименных ионов, перекрываются, образуя зону энергий. Таким образом, схема энергетических уровней для электронов в кристаллах оказывается связанной с параметром решетки, ее энергетической структуры с одной стороны, а с другой, — с электронной структурой и уровнями атома. Например, нижняя заполненная зона кристалла NaCl связана с верхними заполненными $3p$ уровнями ионов Cl^- , а свободная верхняя зона энергий кристалла соответствует нижним незанятым $3S$ уровням ионов Na^+ .

Вследствие указанного наблюдаются экспериментальные закономерности, описывающие связь электронно-дырочных переходов в щелочно-галогидных кристаллах и энергетикой ионной решетки. С уменьшением энергии кристаллической решетки уменьшается ширина запрещенного промежутка энергий для электронов в кристалле ΔE ; возрастает

диэлектрическая проницаемость ϵ . Для щелочно-галлоидных кристаллов с F -центрами приблизительно выполняется формула Мотта $\epsilon^{-2} \approx \Delta E$, предложенная для примесных полупроводников.

Систематическое увеличение ϵ с уменьшением U является следствием возрастания поляризуемости анионов при переходе от фторидов к иодидам и катионов при переходе от лития к цезию, а также ослабления кулоновских связей в структуре и увеличения вандерваальсовых составляющих химических связей в этих соединениях. При указанных замещениях химического состава щелочно-галлоидных соединений и изменения химической связи их свойства изменяются в пределах от хорошего диэлектрика, каким является фтористый литий, устойчивый при нормальных условиях к полупроводникам, к которым приближается иодистый цезий.

С увеличением энергии решетки уменьшаются показатель преломления света и поглощение излучения в широком диапазоне энергий. Положение коротковолнового края полосы собственного поглощения, максимумов собственного и добавочного поглощения в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра в кристаллах, активированных примесями, смещается в коротковолновую часть спектра при переходе в данном ряду соединения с неизменным катионом, к кристаллам с большей энергией решетки.

Некоторые физические процессы в кристаллах не связаны прямо с энергией кристаллической решетки, например рассеяние фононов, фотонов и частиц высоких энергий на атомах, входящих в состав кристалла. Эти процессы определяются величиной поперечного сечения центров рассеяния, величиной ионного радиуса, числом электронов и проч. С ростом ионных радиусов возрастает и рассеяние частиц, фононов и фотонов, уменьшается энергия кристаллической решетки. Таким образом, с уменьшением энергии решетки наблюдается рост поглощения излучений и рассеяния фононов, уменьшение теплопроводности и скорости звука в кристаллах.

Указанная корреляция позволяет распространить и на эти свойства возможность классификации свойств ионных структур с помощью одной характеристики кристалла энергии кристаллической решетки.

Свойства структур с другими типами химической связи также можно классифицировать с помощью энергетической характеристики. Например, для полупроводников с ковалентной связью наблюдается корреляция многих свойств с величиной энергии атомизации или тепловой образования соединения.

В основу классификации свойств полимеров, как и для кристаллов, можно принять величину сил связи между структурными единицами, образующими полимер, на которые он распадается при разрушении.

Увеличение энергии связи между структурными элементами в стеклах сопровождается возрастанием температуры и теплоты стеклования, термической, механической и химической устойчивости стекла и уменьшением угла потерь, электропроводности смещением области аномальной дисперсии диэлектрической проницаемости и потерь в области более высоких температур.

Радиационная устойчивость твердых тел изменяется с изменением типа химической связи. По степени устойчивости против действия ионизирующих излучений химические связи располагаются в следующем порядке: металлическая, ковалентная, ионная, и наименее устойчивая молекулярная.

При замещении галоида в ряде щелочно-галлоидных соединений при переходе от фтора к иоду уменьшается кулоновская составляющая

и растет вандервальсова составляющая энергии решетки. Накопленный экспериментальный материал дает возможность правильно оценить изменение свойств соединений при изменении их химического состава и подойти к рассмотрению закономерностей химической связи в твердом теле, являющейся одной из центральных задач физики и химии твердого тела в настоящее время.
