

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ—1969 г.

ТОМ XXXVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 54—162 : 541.573

ПРОБЛЕМА ОДНОАТОМНЫХ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ И ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

А. А. Левин, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина

На основе анализа экспериментальных данных в обзоре рассмотрен вопрос о характере химической связи в неорганических твердых телах. Показано, что термохимические и кристаллохимические аргументы вряд ли могут рассматриваться как свидетельство в пользу ионной теории, в то время как данные современных методов прямой оценки эффективных зарядов достаточно определенно говорят о существенно ковалентном характере связи даже в таких структурах, как окислы и халькогениды щелочноземельных металлов. Библиография — 116 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	193
II. Термохимические данные и проблема многозарядных ионов	194
III. Ионные радиусы и кристаллохимия	200
IV. Эффективные заряды и ковалентный характер химической связи	207
V. Проблема многозарядных отрицательных ионов с точки зрения квантовой механики	212

I. ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей статьи — рассмотреть современное состояние вопроса о характере химической связи в неорганических кристаллах.

Хотя в настоящее время представление о частичной ковалентности таких кристаллов получило относительно широкое распространение¹⁻³, по-видимому, все же преобладающей является тенденция считать эту «ковалентную составляющую» сравнительно небольшой поправкой к чисто ионному состоянию. Одной из причин подобного положения является традиционное убеждение в том, что классическая ионная теория с ее концепцией многозарядных ионов согласуется с большинством термохимических и кристаллохимических данных, которые, таким образом, рассматриваются как «доказательства» справедливости этой теории. Более детальный анализ показывает, однако, что термохимические и кристаллохимические аргументы во всех случаях, за исключением галогенидов щелочных металлов, не являются убедительными, и в действительности с ионной теорией согласуются не опытные данные, а некоторые теоретические представления термохимии кристаллических решеток и кристаллохимии — наук, в течение полувека развивавшихся под определяющим влиянием ионной концепции. Поэтому такая согласованность неудивительна, но является не основанием, а, скорее, следствием ионной

модели. Соответствующие вопросы рассмотрены в разделах II и III настоящей статьи.

С другой стороны, к настоящему времени накоплено довольно большое количество прямых экспериментальных данных о распределении заряда в неорганических твердых телах. Эти экспериментальные данные показывают, что из неорганических кристаллов близкими к чисто ионным являются, по-видимому, лишь галогениды щелочных металлов, для которых ионная теория сохраняется почти в полной мере. В кристаллах соединений «многовалентных» элементов эффективные заряды не возрастают, а скорее убывают с ростом формальной валентности. Так, в

ТАБЛИЦА I

Теоретическая U_t и экспериментальная U_e энергии решетки в кристаллах*

Кристалл	U_t , ккал/моль	U_e , ккал/моль	Q , ккал/моль	$E_{\text{атом.}}$, ккал/моль
NaF	217 ⁵	217 ⁷	136	180
KF	193 ⁵	193 ⁷	134	174
RbF	184 ⁵	185 ⁷	131	170
CsF	176 ⁵	173 ⁷	127	164
NaCl	185 ⁵	185 ⁷	98	152
KCl	168 ⁵	169 ⁷	104	154
RbCl	161 ⁵	162 ⁷	103	152
MgO	942 ⁶	942 ⁶	144	239
CaO	865 ⁶	853 ⁶	152	257
SrO			141	239
BaO	756 ⁶	766 ⁶	133	235
MgS	807 ⁶		83	178
CaS	740 ⁶		115	220
SrS	696 ⁶		108	200

* Для расчета энергий атомизации $E_{\text{атом.}}$ использованы теплоты образования (Q) соединений и теплоты сублимации металлов из⁸ и энергии диссоциации двухатомных молекул из сводной таблицы в¹⁴. Здесь и в дальнейшем ссылки на литературу приведены непосредственно после цифровых данных.

величину эффективного заряда атома в молекуле или кристалле. В заключительном параграфе рассмотрен вопрос о квантово-механическом описании состояния частичной ковалентности в твердых телах. Там же приведен довольно типичный пример, показывающий, как заметное отклонение от чисто ионного строения может приводить к значительному изменению физических свойств твердого тела.

II. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ПРОБЛЕМА МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ

Основным термохимическим понятием ионной теории является так называемая «энергия решетки» (табл. I), то есть энергия, которая выделилась бы в гипотетическом процессе сближения ионов (в том числе и многозарядных) из бесконечности до реальных межатомных расстояний в кристалле. При этом главными доводами в пользу ионной модели обычно служат два свойства (табл. I): 1) близость «теоретиче-

* Многие авторы, однако, по-прежнему рассматривают эти кристаллы как чисто ионные⁴.

** Излишне подчеркивать, что представление о существенно ковалентном строении неорганических кристаллов никак не противоречит общизвестным опытным фактам, например, законам электролиза Фарадея. Впрочем, в растворах мы имеем дело не с атомарными, а с сольватированными ионами.

окислах и халькогенидах щелочноzemельных металлов $A^{II} B^{VI}$ эффективные заряды ионов, по всей вероятности, не превышают единицы*, а в соединениях $A^{III} B^{V}$ составляют примерно 0,5. В случае соединений более сложных, чем бинарные соединения состава AB , дело обстоит несколько сложнее, однако и в таких кристаллах эффективные заряды ионов невелики **. При этом (как свидетельствует опыт) заряды анионов никогда не превышают $\sim 1 e$, в то время как заряды катионов могут быть и несколько больше. Опытные данные по эффективным зарядам рассматриваются в разделе IV.

Обзор заканчивается разделом V, где обсуждается вопрос о возможной физической причине, ограничивающей величину эффективного заряда и кристалле.

ских» и «экспериментальных» значений энергий решетки; 2) резкое увеличение энергий решетки при переходе от соединений «одновалентных» элементов к соединениям «многовалентных» в полном соответствии с квадратичной зависимостью энергии электростатического притяжения от заряда.

Простой анализ показывает, однако, что для соединений «многовалентных» элементов оба эти свойства не отражают каких-либо опытных закономерностей, а являются следствием определения понятия «теоретической» энергии решетки, которая рассчитывается как раз на основе постулата об ионном характере связи.

1. Теоретическая энергия решетки

Теоретическая энергия решетки U_t является, по определению, чисто расчетной величиной, которая формально может быть вычислена для любой системы реальных или фиктивных зарядов. Тем не менее, использование этого понятия в теории кристаллических решеток уже связано с некоторыми трудностями.

Даже в рамках предполагаемой ионной модели U_t не может быть вычислена однозначно, так как в выражении для теоретической энергии решетки*:

$$U_t = \frac{MZ^2}{R} - U_{\text{отт.}} \quad (1)$$

электростатическим механизмом связи определяется лишь первый член $U_{\text{электр.}} = MZ^2/R$. Точный вид второго члена $U_{\text{отт.}}$ неизвестен (он задается выражением для потенциала $V_{\text{отт.}}$, учитывающего отталкивание ионов на расстояниях, меньших равновесного). Обычно для «отталкивателяного» потенциала используется какая-нибудь из модельных функций типа:

(а) $V_{\text{отт.}} = br^{-n}$	Борн и Ланде ⁹
(б) $V_{\text{отт.}} = be^{-ar}$	Борн и Майер ¹⁰
(в) $V_{\text{отт.}} = \epsilon + be^{-ar} + cr^{-6} + dr^{-8}$	Ледд и Ле ¹¹

ни одна из которых не имеет строгого теоретического обоснования и, следовательно, преимуществ перед другими **. Однако использование раз-

ТАБЛИЦА 2

Теоретическая энергия решетки U_t кристаллов по данным различных расчетов

Кристалл	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	MgO	CaO	BaO	ZnO	GeO ₂	SnO ₂	TiO ₂
U_t , кал/моль	651 ⁵	580 ⁵	552 ⁵	942 ⁶	865 ⁶	756 ⁶	990 ¹⁵	2534 ¹⁸	2301 ¹⁸	2429 ¹⁸
	600 ¹⁷	529 ¹⁷	508 ¹⁹	907 [*]	816 [*]	726 [*]	917 ¹⁹	3210 ¹⁹	2845 ¹⁹	2958 ¹⁹

* Из работы 32, т. 1; по данным ¹⁴.

личных функций (и различных параметров, a , b , c ...) приводят к заметному расхождению в соответствующих значениях U_t (табл. 2). Это рас-

* Здесь Z — формальный заряд ионов, R — межатомное расстояние анион-карион, M — постоянная Маделунга, равная 1,64 для решетки типа ZnS и 1,75 для решетки типа NaCl. Формула (1) записана в атомных единицах.

** Иногда полагают, что формула (б) вытекает из квантовой механики и поэтому является более обоснованной, чем, например, выражение (а). На самом деле (б) представляет собой упрощенный вариант формулы, полученной Унзольдом¹² и Брюком¹³ для потенциала отталкивания между точечным положительным зарядом и водородоподобным атомом и неприменимой к реальному кристаллу.

хождение составляет только 1—2 ккал/моль в случае галогенидов щелочных металлов, но возрастает в десятки раз для других соединений.

Попытки рассчитать U_t для ионной модели более корректным квантовомеханическим путем оказались сравнительно успешными также лишь в случае галогенидов щелочных металлов²⁰⁻²³. В случае MgO результаты расчета²⁴ по той же методике²⁰⁻²³ с использованием функций Ватсона²⁵ для ионов O^{2-} согласуются с элементарными электростатическими подсчетами (табл. 1 и 2) лишь в первом приближении: $U_t^{(1)} = -923$ ккал/моль, равновесный параметр решетки $a^{(1)} = 4,23$ Å. При расчете во втором приближении неожиданно выяснилось, что взаимное отталкивание анионов, которым всегда пренебрегали, на самом деле в два-три раза (!) превосходит борновское отталкивание анионов от катионов, так что более точный расчет приводит к резкому ухудшению результатов: $U_t^{(2)} = 747$ ккал/моль, параметр решетки $a^{(2)} = 5,5$ Å (вместо экспериментального значения $a = 4,21$ Å) *.

2. Экспериментальная энергия решетки

При обсуждении экспериментальных значений энергий решетки U_s необходимо рассмотреть два случая, резко различающихся по физическому смыслу. Для соединений «одновалентных» элементов U_s определяется с помощью цикла Борна — Габера из равенства (3):

$$U_s = Q + S + \frac{1}{2}D + I_1 - F_1 \quad (3)$$

где Q — теплота образования соединения AB; S — теплота сублимации металла A; D — теплота диссоциации молекулы B_2 ; I_1 — первый потенциал ионизации атома металла A; F_1 — сродство атома неметалла B к одному электрону. Для соединений A^1B^{VII} все величины, входящие в правую часть равенства (3), поддаются непосредственному экспериментальному определению, независимо от каких-либо гипотез о характере связи атомов в кристалле. Так, теплоты Q , S , D и I_1 получают прямыми термохимическими и спектроскопическими измерениями^{26, 27}, а сродство к одному электрону F_1 может быть определено, например, из данных по фототрыву электрона²⁸. Поэтому в случае галогенидов щелочных металлов U_s представляет собой чисто опытную величину, и совпадение U_t с U_s действительно означает, что соответствующие кристаллы можно рассматривать как построенные из ионов Li^+ , Na^+ , ..., F^- , Cl^- ...

Совершенно по-другому обстоит дело в случае соединений «многовалентных» элементов, например, окислов и халькогенидов щелочноземельных или переходных металлов: Mg, Ca, Ti, V и т. п. В этом случае «экспериментальной» энергией решетки называется величина

$$U_s = Q + S + \frac{1}{2}D + I_1 + I_2 - F_1 - F_2 \quad (4)$$

На первый взгляд, это выражение сконструировано таким же образом, как и для одновалентных элементов. Однако на самом деле между (3) и (4) имеется глубокое отличие. Величину U_s , вычисленную по формуле (4), нельзя рассматривать как результат экспериментально осущес-

* Любопытно, что в случае NaCl учет отталкивания анионов в расчете Петерсона и др.²³ также привел к ухудшению согласия между значениями U_t и U_s . Так, расчет в первом приближении дал $U_t^1(NaCl) = 183$ ккал/моль, $a^{(1)} = 5,4$ Å, а во втором приближении (с учетом отталкивания ионов Cl^-) $U_t^{(2)}(NaCl) = 155$ ккал/моль, $a^2 = 6,77$ Å.

вимого (хотя бы принципиально) цикла Борна — Габера, т. е. как физическую величину, поддающуюся измерению на опыте, так как наряду с экспериментально определимыми величинами Q , S , D , I_1 , I_2 и F_1 в (4) входит еще одна величина существенно иной природы. Этой величиной является сродство атома ко второму электрону F_2 , которое невозможно найти каким-либо независимым путем.

3. Сродство атома к нескольким электронам

Подобный «ненаблюдаемый» характер F_2 объясняется тем обстоятельством, что под сродством ко второму электрону следовало бы понимать энергию процесса:



который в действительности никогда не осуществляется*. Экспериментальные данные показывают, что для свободных атомов такой процесс и не может происходить, так как энергия связи уже одного «лишнего» электрона в однозарядных ионах O^- , S^- и т. д. невелика (см. V, 1). С другой стороны, нет никаких прямых экспериментальных данных, которые указывали бы на существование одноатомных многозарядных отрицательных ионов в молекулах или кристаллах (см. гл. IV), а теоретические соображения также заставляют сомневаться в их существовании (V).

Следует заметить, что хотя представление о сродстве к нескольким электронам обычно связывается с термохимией кристаллических решеток, реальные термохимические данные сами по себе, без заранее принятой ионной концепции, вовсе не требуют введения такого понятия. В табл. I сопоставлены теплоты образования и энергии атомизации галогенидов щелочных металлов и окислов и халькогенидов щелочноземельных металлов. Как видно из этой таблицы, теплоты образования халькогенидов близки к теплотам образования галогенидов и никак не сравнимы с огромными величинами «энергий решетки» для двухзарядных ионов **. Таким образом, единственным поводом для введения понятия о сродстве к нескольким электронам было стремление скомпенсировать чрезмерно большую энергию притяжения многозарядных ионов в ионной модели, т. е., по существу, приспособить опытные данные по теплотам образования к постулатам ионной теории (как известно, для этого сродству к нескольким электронам приходится приписывать очень большие отрицательные значения³²).

4. Почему «экспериментальная» энергия решетки совпадает с «теоретической»?

Указанный порочный круг не дает возможности найти U_s опытным путем даже в рамках ионной модели. Чтобы выйти из этого круга, в ионной теории обычно предполагается, что кристаллы имеют чисто ионное строение, а в равенство (4) для какого-нибудь одного соединения, принимаемого за стандартное,

* С точки зрения квантовой механики возможны чрезвычайно нестабильные двухзарядные ионы с временем жизни порядка 10^{-10} сек.²⁹. По некоторым сведениям, такие ионы (с временем жизни $\approx 10^{-4}$ сек.) недавно были обнаружены масс-спектрометрически³⁰, хотя в другой работе³¹ эти результаты подвергнуты сомнению. Во всяком случае, наличие таких нестабильных частиц несколько не подкрепляет ионную теорию, тем более, что в³⁰ наряду с ионами O^{2-} были обнаружены двухзарядные ионы F^{2-} , Cl^{2-} , Br^{2-} с таким же временем жизни.

** Различие в энергиях атомизации, конечно, больше. Однако и оно является незначительным по сравнению с различием в энергиях решетки.

вместо U_s можно подставить U_t . Тогда соответствующее значение «сродства к двум электронам»:

$$F_1^0 + F_2^0 = Q^0 + S^0 + \frac{1}{2} D + I_1^0 + I_2^0 - U_t^0 \quad (6)$$

принимается за «экспериментальное» и подставляется в цикл Борна (4) для всех других соединений. Легко, однако, видеть, что в таком случае U_s представляется выражением (7):

$$\begin{aligned} U_s &= U_t^0 + (Q - Q^0) + (S - S^0) + (I_1 + I_2 - I_1^0 - I_2^0) = \\ &= U_t + (U_t^0 - U_t) + (Q - Q^0) + (S - S^0) + (I_1 + I_2 - I_1^0 - I_2^0) = U_t + \Delta U \end{aligned} \quad (7)$$

где сумма величин в скобках (ΔU) мала по сравнению с первым членом U_t^0 . Таким образом, как видно из (7), так называемая «экспериментальная» энергия решетки U_s представляет собой по существу ту же «теоретическую» энергию U_t , лишь слегка подправленную экспериментальными данными. Поэтому ни порядок величины U_s , ни согласие между величинами U_t и U_s не отражают никаких опытных фактов и, конечно, не могут рассматриваться как доказательство ионного строения соответствующих кристаллов.

Хотя выражение (7) позволяет в общих чертах объяснить как порядок величины U_s , так и приблизительное совпадение U_s с U_t , часто утверждают, что полученные для разных решеток «термохимические» значения сродства к нескольким электронам оказываются настолько близкими, что это невольно порождает мысль о реальности многозарядных ионов. Поэтому рассмотрим вопрос о совпадении более подробно (на примере кислорода). Прежде всего, как следует из равенства (6), величина $F_1 + F_2$ не является чисто экспериментальной, а зависит от значения U_t . Поэтому даже для одного и того же соединения $F_1 + F_2$ может принимать различные значения, в зависимости от того, какая формула выбрана для расчета U_t . Например, значения $F_1 + F_2$ для CaO , вычисленные с использованием значения $U_t(\text{CaO}) = 865 \text{ ккал/моль}^6$ (формула Лэдда — Ли) и значения $U_t(\text{CaO}) = 816 \text{ ккал/моль}^{14}$ (формула Борна — Майера) составляют соответственно ≈ -190 и $\approx -140 \text{ ккал/моль}$, т. е. различаются на 50 ккал/моль . Аналогичное расхождение получается при использовании одной и той же формулы, но для различных соединений, пусть даже одного структурного типа. Так, при использовании формулы Борна — Ланде в случае CaO значение $U_t = 852 \text{ ккал/моль}^{15, 32}$, и тогда $F_1 + F_2 = -177 \text{ ккал/моль}$, а в случае VO значение $U_t = 996 \text{ ккал/моль}^{15, 32}$ и $F_1 + F_2 = -220 - 240 \text{ ккал/моль}$ (температура образования VO , по-видимому, точно не установлена³³). Следовательно, «термохимические» значения сродства кислорода к двум электронам могут меняться в чрезвычайно широких пределах от $140 - 150 \text{ ккал/моль}^{17, 32}$ до $220 - 240 \text{ ккал/моль}$, и потому говорить о постоянстве этого сродства с точностью до $10 - 15 \text{ ккал/моль}$ можно лишь в очень ограниченном смысле — для ряда химически и кристаллохимически сходных соединений и при условии, что для вычисления U_t используется одна и та же формула.

Однако в этом случае постоянство правой части равенства (6) неудивительно. Оно объясняется просто тем обстоятельством, что в ряду таких сое-

* $Q - Q^0$, $S - S^0$ обычно невелики (для окислов щелочноземельных металлов каждая из них не превосходит $\approx 10 \text{ ккал/моль}$), а величины $U_t^0 - U_t$ и $I_1 + I_2 - I_1^0 - I_2^0$ чаще всего имеют разные знаки и компенсируют друг друга.

динений потенциалы I_1 и I_2 изменяются параллельно величине $\frac{1}{R_{\text{катиона}}} \sim \frac{1}{R} \sim U_t$, в то время как теплоты Q меняются в сравнительно узких пределах (см., например, табл. 1).

5. «Термохимическое» и «спектроскопическое» сродство к нескольким электронам

В качестве еще одного аргумента в пользу ионной теории иногда указывают на совпадение «термохимического» значения сродства к двум электронам с его «спектроскопическим» значением. При этом под «спектроскопическим» значением F_2 подразумевается значение, найденное экстраполяцией спектроскопических значений потенциалов ионизации и сродства к одному электрону и, следовательно, не зависящее от энергии решетки. Однако такие аргументы, основанные на «совпадении» $(F_2)_{\text{термохим}}$ и $(F_2)_{\text{спектр}}$, также вряд ли можно признать убедительными. Действительно, «спектроскопические» значения F_2 , так же как и «термохимические», не являются постоянными, а зависят от способа экстраполяции. Так, экстраполяция для изоэлектронной серии от F^{1-} до S^{6+} дает для атома кислорода значение $F_1 + F_2 = -155 \text{ ккал/моль}^{34}$; из формулы Глоклера $J = \alpha z^2 + \beta z + \gamma^{35}$ получается значение $F_2 \approx -191 \text{ ккал/моль}^{36}$, а по данным работы ³⁷ «спектроскопическое» сродство кислорода к двум электронам оценивается в -118.6 ккал/моль . Так как F_1 по разным оценкам составляет от 23,5 до 46 ккал/моль (см. ³². т. II), то значение $(F_2)_{\text{спектр}}$ меняется в пределах 140—200 ккал/моль , и совпадение этой величины с $(F_2)_{\text{термохим}}$, изменяющимся в пределах 140—220 (240) ккал/моль , можно понимать лишь как совпадение по порядку величин.

Следует, наконец, иметь в виду, что потенциалы ионизации и сродство к одному электрону соответствуют связанным состояниям электрона в атоме, которые физически совершенно отличны от несвязанного состояния, отвечающего гипотетическому многозарядному иону. С этой точки зрения сама экстраполяционная процедура нахождения $(F_2)_{\text{спектр}}$ вообще представляется довольно сомнительной. Если же допустить, в согласии с ионной теорией, что структура энергетических уровней атома в соединении коренным образом изменяется, причем состояние многозарядного иона становится связанным, то использование уровней энергии свободного атома при экстраполяции представляется не очень логичным.

6. Термохимические аргументы против ионной теории

Как было показано в II, 3 и 5 (главным образом на примере окислов щелочноземельных металлов), термохимические данные во всяком случае нельзя рассматривать как довод в пользу ионной теории. Для других соединений расхождения между термохимическими данными и предсказаниями ионной модели становятся так велики ^{*}, что перерастают скорее в прямые аргументы против этой модели.

Теоретическая и экспериментальная величины энергии решетки ряда веществ сопоставлены в табл. 3. Расхождение между U_t и U_s достигает

^{*} Если, конечно, рассматривать реальные величины, а не довольствоваться совпадением фиктивных величин U_t и U_s в пределах 15 или 20%! Характерный пример такой ошибки — вычисление энергии связи ионов Mn^{2+} и O^{2-} в кристалле MnO ³⁸. Метод Гайтлера — Лондона дает в этом случае значение $U_t = 796 \text{ ккал/моль}$, которое считается удовлетворительным вследствие хорошего совпадения с $U_s = 923 \text{ ккал/моль}$. На самом деле реальная точность расчета гораздо ниже, так как «теоретическая» и «экспериментальная» теплоты образования различаются в 2 раза.

ТАБЛИЦА 3

Сопоставление теоретической и экспериментальной энергии решетки для различных кристаллов *

Кристалл	U_T , ккал/моль	U_∞ , ккал/моль	Q , ккал/моль	$E_{\text{атом.}}$, ккал/моль	Кристалл	U_T , ккал/моль	U_∞ , ккал/моль	Q , ккал/моль	$E_{\text{атом.}}$, ккал/моль
ZnO	917	981	83	173	Cu ₂ O	656	794	40	262
ZnS	794	878	48	133	Cu ₂ S	555	706	19	235
ZnSe	753	864	34	114	Ag ₂ O	619	730	7	205
CdO	854	921	61	137	Ag ₂ S	528	663	8	199
CdS	746	827	34	105	Ag ₂ Se	518	658	3	189
HgO	828	944	22	96	Tl ₂ O	552	646	42	187
HgS	726	869	13—14	82	Tl ₂ S	491	557	21	160
HgSe	692	860	5	85	Tl ₂ Se	470	554	18	153
SnO	815	883	68	138	SiO ₂	3280	3137	205	429
SnS	712	765	19	144	GeO ₂	3210	3066	128	321
PbO	777	852	52	158	SnO ₂	2301 ¹⁸	2924 ¹⁸	139	329
PbS	686	754	22	122	TiO ₂	2429 ¹⁸	2900 ¹⁸	218	448
PbSe	655	750	18	115	MnO ₂	3100 ⁴⁰	3670 ⁴⁰	124	311

* Все значения U_T и U_∞ , за исключением снабженных ссылками, взяты из работы ¹⁹. Теплоты образования соединений Q и теплоты сублимации металлов взяты из ⁸; теплоты образования Si, Ge и Sn — из ³⁹.

здесь величины теплоты образования соединений (или, если угодно, сродства аниона к двум электронам), а часто даже превышает эту величину. Очевидно, в таком случае следует говорить о резком расхождении между опытом и ионной моделью.

III. ИОННЫЕ РАДИУСЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Классическая кристаллохимия, с ее центральным понятием ионного радиуса, всегда считалась тесно связанный с ионной моделью; поэтому в пользу последней обычно выдвигают аргументы кристаллохимического характера (см., например, ⁴¹). В качестве таких аргументов чаще всего рассматриваются три:

1. Возможность использования ионных радиусов — в том числе и радиусов многозарядных ионов — для представления межатомных расстояний. (Если ионов Mg^{2+} и O^{2-} не существует, то почему $R(Mg^{2+}) + R(O^{2-}) = R(MgO) ?$).

2. Относительные размеры анионов, катионов и нейтральных атомов (Ионный радиус Mg^{2+} в структуре MgO , $R(Mg^{2+}) = 0,65 \text{ \AA}$, а атомный радиус ($R(Mg) = 1,5 \text{ \AA}$; разве это не доказывает, что у иона магния оторваны все валентные электроны?).

3. Возможность объяснения кристаллических структур на основе «пределов устойчивости» Магнуса — Гольдшмидта. (Геометрия показывает, что вокруг шара с радиусом $0,65 \text{ \AA}$ умещается как раз шесть шаров радиуса $1,40 \text{ \AA}$. Разве это не подтверждает, что ионы магния и кислорода в кристалле MgO являются шарами именно такого радиуса?).

Обсудим последовательно эти аргументы.

1. Расстояния анион — катион

Общепринятые («классические») системы ионных радиусов ^{42—50} хорошо известны и в пределах нескольких сотых ангстрема совпадают друг с другом. Одна из них (Полинга) приведена в первом столбце табл. 4. В любой из этих систем сумма радиусов $R(A^{n+}) + R(B^{n-})$ равна межатомному расстоянию, и в этом смысле все они действительно

«объясняют» опытные данные. Проблема, однако, заключается в том, насколько однозначно величины ионных радиусов могут быть получены из опытных значений межатомных расстояний. Ограничиваюсь пока рассмотрением расстояний анион — катион, легко убедиться, что ни одна из «классических» шкал на самом деле не следует из опытных данных, так как сопоставление таких межатомных расстояний вообще не может дать никаких сведений о действительных размерах ионов. Единственная экспериментальная закономерность, вытекающая из сравнения межатомных расстояний, — это приблизительное постоянство разностей типа (\AA):

$$R(\text{CaO}) - R(\text{MgO}) = 0,30$$

$$R(\text{CaS}) - R(\text{MgS}) = 0,24 \quad (8)$$

$$R(\text{CaSe}) - R(\text{MgSe}) = 0,23$$

• • • • •

или аналогичных разностей в случае одинаковых атомов металла (\AA):

$$R(\text{MgS}) - R(\text{MgO}) = 0,50$$

$$R(\text{CaS}) - R(\text{CaO}) = 0,44 \quad (9)$$

$$R(\text{SrS}) - R(\text{SrO}) = 0,37$$

• • • • •

ТАБЛИЦА 4
Некоторые различные системы значений ионных радиусов (\AA)

Ионный радиус по Полингу ^{47—49}	Радиус по Слейтеру ^{51,52}	Радиус из работы ⁵³	Радиусы, найденные по правилу Полинга (см. III, 5)
Li ⁺ 0,60	Li 1,45		
Na ⁺ 0,95	Na 1,80		
K ⁺ 1,33	K 2,20		
Rb ⁺ 1,48	Rb 2,35		
Cs ⁺ 1,69	Cs 2,60		
Be ²⁺ 0,31	Be 1,05		
Mg ²⁺ 0,65	Mg 1,50	Mg ⁺ 1,35	Mg ⁺ 1,25
Ca ²⁺ 0,99	Ca 1,80	Ca ⁺ 1,65	Ca ⁺ 1,55
Sr ²⁺ 1,13	Sr 2,00	Sr ⁺ 1,82	Sr ⁺ 1,62
Ba ²⁺ 1,35	Ba 2,15	Ba ⁺ 2,01	Ba ⁺ 1,81
F ⁻ 1,36	F 0,50		
Cl ⁻ 1,81	Cl 1,00		
Br ⁻ 1,95	Br 1,15		
I ⁻ 2,16	J 1,40		
O ²⁻ 1,40	O 0,60	O ⁻ 0,75	O ⁻ 0,88
S ²⁻ 1,84	S 1,00	S ⁻ 1,25	S ⁻ 1,20
Se ²⁻ 1,98	Se 1,15	Se ⁻ 1,38	Se ⁻ 1,35
Te ²⁻ 2,21	Te 1,40	Te ⁻ 1,40	Te ⁻ 1,55

Равенства (8) и (9), пожалуй, естественно истолковать как указание на приблизительное постоянство «размеров» атомов — по крайней мере в ряду соединений однотипных, в химическом и кристаллохимическом смысле. Однако и такая интерпретация дает лишь разности соответствующих радиусов (\AA):

$$R(\text{Ca}) - R(\text{Mg}) = 0,23 - 0,30$$

$$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad R(\text{S}) - R(\text{O}) = 0,37 - 0,50 \quad (10)$$

• • • • •

а не действительные «размеры» атомов или ионов *. Положение не меняется, если от однотипных перейти к рассмотрению разнотипных соединений (как в химическом, так и в кристаллохимическом смысле). Аналогично предыдущему, легко видеть, что из сопоставления, например, равенств (\AA):

$$\begin{aligned} R(\text{Mg}) + R(\text{O}) &= 2,40 & (\text{в MgO}) \\ R(\text{Na}) + R(\text{O}) &= 2,41 & (\text{в Na}_2\text{O}) \\ R(\text{Mg}) + R(\text{F}) &= 1,98 - 2,05 & (\text{в MgF}_2) \\ R(\text{Na}) + R(\text{F}) &= 2,31 & (\text{в NaF}) \end{aligned} \quad (11)$$

* Равенства (10) показывают, кстати, что сама концепция ионного радиуса в лучшем случае справедлива лишь с точностью до 0,1 \AA . Поэтому чрезмерное уточнение любой системы ионных радиусов вряд ли имеет большой смысл.

также не следует ничего, кроме величин разностей ионных радиусов (\AA):

$$R(\text{Na}) - R(\text{Mg}) = 0,31$$

$$R(\text{O}) - R(\text{F}) = 0,10 \quad (12)$$

правда, на этот раз для анионов и катионов разной валентности.

Отмеченная трудность имеет общий характер, так что любое сопоставление межатомных расстояний анион—катион определяет истинные размеры ионов только с точностью до произвольной аддитивной константы, которую можно прибавить одновременно ко всем радиусам анионов и вычесть из радиусов катионов (или наоборот). Поэтому неудивительно, что наряду с «классическими» системами ионных радиусов могут существовать и другие системы, резко отличающиеся от «классических». Одна из таких «неклассических» систем была недавно разработана Слейтером^{51, 52} на основе расчетов атомных волновых функций^{54, 55} по методу Хартри—Фока и проверена им на более чем 1200 значениях межатомных расстояний. Эта шкала в известной мере восстанавливает систему радиусов Брегга⁵⁶, предложенную до начала «ионного периода» в кристаллохимии, и отличается от «классических» шкал тем, что радиусы анионов в ней уменьшены, а радиусы катионов увеличены на 0,85 \AA .

А. А. Левин, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина
Таблица 5
Экспериментальные⁵² значения (в скобках)*
межатомных расстояний и радиусы
однозарядных ионов в кристаллах A^{II} B^{VI}

$R(\text{B}^{1-})$	B^{1-}	$R(\text{A}^{1+})$			
		1,35	1,65	1,82	2,01
		A^{1+}			
		Mg^+	Ca^+	Sr^+	Ba^+
0,75	O^-	2,10 * (2,10)	2,40 * (2,40)	2,57 * (2,57)	2,76 * (2,76)
1,25	S^-	2,60 * (2,60)	2,90 (2,84)	3,07 (2,94)	3,26 (3,18)
1,38	Se^-	2,73 * (2,73)	3,03 (2,96)	3,20 (3,12)	3,39 (3,31)
1,40	Te^-	2,75 * (2,75)	3,05 (3,17)	3,22 (3,24)	3,41 (3,50)
	вюрцит				

* Верхнее число (без скобок) — сумма ионных радиусов $R(\text{A}^{1+}) + R(\text{B}^{1-})$ ⁵³. Числа, помеченные звездочкой, использованы при вычислении $R(\text{A}^{1+})$ и $R(\text{B}^{1-})$.

личены на 0,85 \AA . Любопытно, что хотя радиусы Слейтера относятся не к ионам, а к нейтральным атомам, тем не менее с их помощью опытные значения межатомных расстояний хорошо воспроизводятся даже в случае таких кристаллов, как галогениды щелочных металлов.

Другая подобная шкала ионных радиусов (отвечающая однозарядным ионам «двуваалентных» элементов Mg^+ , Ca^+ , ..., O^- , S^- ...) была недавно рассмотрена⁵³ в связи со структурой энергетических зон в кристаллах соединений типа A^{II} B^{VI} . Эти радиусы приведены в табл. 5, из которой видно, что они тоже неплохо передают межатомные расстояния, по крайней мере, с разумной точностью $\approx 0,1 \text{ \AA}$ (см. сноску на стр. 201).

2. Ионные радиусы и расстояния анион — анион

Может показаться, что истинные размеры ионов все же можно вывести из чисто кристаллохимических данных, если от расстояний анион—катион перейти к расстояниям анион—анион и принять, что в некоторых структурах анионы могут касаться друг друга.

Еще Ланде полагал, что такой случай реализуется, например, в структурах MgS , MnS и MgSe , MnSe , для которых межатомные расстояния составляют (\AA):

MgS	2,60	MnS	2,59
MgSe	2,73	MnSe	2,72

Приблизительное равенство межатомных расстояний в сульфидах MgS и MnS, а также в селенидах MgSe и MnSe дало Ланде основание считать⁵⁷, что анионы в этих соединениях касаются друг друга, так что в итоге для анионов S^{2-} и Se^{2-} он получил радиусы: $R(S^{2-}) = 1,83$ и $R(Se^{2-}) = 1,93 \text{ \AA}$.

Однако и такое рассуждение, по всей вероятности, неверно, так как совпадение межатомных расстояний еще не говорит о касании анионов — во всяком случае, анионов с классическими ионными радиусами. Например, для ряда бинарных соединений того же самого структурного типа NaCl межатомные расстояния равны^{52*} (\AA):

Sm—O	2,49	Np—O	2,50
Pu—O	2,48	Pa—O	2,48
Ce—N	2,50	Gd—N	2,50
Np—N	2,45	Pu—N	2,45

и соответственно совпадают не с худшей степенью точности. В то же время расстояние O—O или N—N в этих структурах составляет примерно $3,50 \text{ \AA}$, что никак не согласуется с суммой «классических» ионных радиусов $2R(O^{2-}) = 2,80 \text{ \AA}$ и $2R(N^{3-}) = 3 \text{ \AA}$. Кроме того, наряду с такими примерами нетрудно привести примеры совпадения расстояний в структурах с разными анионами и одинаковыми катионами. Так, межатомные расстояния (\AA)^{52*} в некоторых бинарных соединениях Zr, Ta, U и Pu составляют:

Zr—O	2,31	Zr—N	2,30
Ta—O	2,22	Ta—C	2,22
U—As	2,88	U—Se	2,88
Pu—N	2,45	Pu—C	2,46

Рассматривая эти структуры, подобно Ланде, с чисто кристаллохимической точки зрения, логично было бы считать соприкасающимися катионы. Однако в таком случае для соответствующих ионных радиусов пришлось бы принять значения $R(Zr) = 1,63$; $R(Ta) = 1,56$; $R(U) = 2,03$; $R(Pu) = 1,73 \text{ \AA}$ совершенно неприемлемые с точки зрения «классических» шкал (эти значения приводят к радиусам анионов $R(O) \approx R(N) \approx 0,6-0,7 \text{ \AA}$, $R(Se) \approx 0,85 \text{ \AA}$ и т. п.).

3. «Размеры» ионов

Неоднозначный характер любой шкалы ионных радиусов приводит к несостоительности и второго аргумента в пользу ионной модели. На самом деле из экспериментальных данных вовсе не следует, что «размеры» катионов намного меньше «размеров» нейтральных атомов, а размеры анионов — намного больше. Такое соотношение характерно только для «классических» шкал. Напротив, в шкале Слейтера^{51, 52} радиусы ионов практически совпадают с атомными, а в шкале⁵³ лишь незначи-

* Заемствованы из сводки: R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 1 ed. N. Y., 1948 и выверены нами по 2-му изданию (N. Y., 1963).

ТАБЛИЦА 6
«Пределы устойчивости» Магнуса —
Гольдшмидта для различных структур

Координатное число	Координационный много-гранник	R_A/R_B
2	линейн.	0—0,155
3	треугольник	0,155—0,225
4	тетраэдр	0,225—0,414
6	квадрат	0,414—0,732
8	октаэдр	0,414—0,732
	куб	0,732—1,000

тельно отличаются от них (табл. 5). Заслуживает внимания, что требуемое классическими шкалами увеличение радиуса анионов по сравнению с нейтральными атомами не подтверждается расчетами атомных волновых функций^{54, 55}. Напротив, в случае ионов галогенов такие вычисления отчетливо указывают на сохранение размеров атома при присоединении электрона.

4. Пределы устойчивости

В качестве третьего кристаллохимического аргумента в пользу ионной теории фигурируют обычно пределы устойчивости Магнуса — Гольдшмидта. Сопоставление, например, расстояний O—O в ряду MgO—CaO—SrO—BaO:

Соединение	MgO	CaO	SrO	BaO
Расстояние O—O, Å	2,96	3,40	3,64	3,90

показывает, что все кристаллы нельзя представить в виде плотных упаковок шаров, везде плотно прилегающих друг к другу. Для объяснения этого факта классическая кристаллохимия предполагает, что плотной упаковке анионов отвечает наименьшее расстояние между атомами кислорода (в структуре MgO), равное 2,96 Å, а большие расстояния обусловлены наличием между анионами промежутков, однако таких, которые удовлетворяют известным «пределам устойчивости»⁵⁸ для отношения R (катион)/ R (анион) табл. 6).

ТАБЛИЦА 7

Примеры нарушения правила Магнуса — Гольдшмидта

Соединение	Структурный тип	Координ. число, коорд. много-гранник	$R(A^{2+})+R(B^{2-})$, (радиусы по Полингу), Å
BeO	вюрцит	4	0,22
BeS	цинковая обманка	тетраэдр то же	0,17
BeSe	то же	»	0,16
BeTe	»	»	0,14
		6	
MgSe	NaCl	октаэдр	0,33
SrO	NaCl	то же	0,81
BaO	NaCl	»	0,97
PaO	NaCl	»	0,77
UP	NaCl	»	0,75
NpO	NaCl	»	0,79
PuO	NaCl	»	0,77
AmO	NaCl	»	0,77

упаковке анионов отвечает наименьшее расстояние между атомами кислорода (в структуре MgO), равное 2,96 Å, а большие расстояния обусловлены наличием между анионами промежутков, однако таких, которые удовлетворяют известным «пределам устойчивости»⁵⁸ для отношения R (катион)/ R (анион) табл. 6).

Нетрудно видеть, однако, что эти пределы устойчивости также нельзя считать подтверждением правильности классических значений ионных радиусов, по крайней мере, по двум причинам. Первая из них состоит просто в том, что на самом деле

классические ионные радиусы часто не удовлетворяют правилам Магнуса — Гольдшмидта (табл. 7). Вторая причина кроется в предвзятости (влияние ионной концепции), с которой «большие» ионы обязательно принимаются за анионы, а «маленькие» — за катионы⁵². С чисто геометрической точки зрения нет оснований отказываться от трактовки структур как плотных упаковок катионов (а не анионов)⁵², в которых пределы устойчивости соблюдались бы, так сказать, «наоборот». Существенно, однако, что такая точка зрения имеет не только геометрическую основу. Если считать, что отрицательный заряд на атоме не может превышать единицы (IV, 4, V, 2), то мы естественным образом получаем шкалу радиусов однозарядных ионов «двуихвалентных» элементов, уже упомянутую, в III, 1. В этой шкале структуры CaO, SrO, BaO и в меньшей мере MgO, будут плотными упаковками крупных металлических ионов A^{1+} , в октаэдрических пустотах которых находятся анионы O^{1-} , причем пределы устойчивости — хотя и для обратного отношения $R_{\text{анион}}/R_{\text{катион}}$ во многих случаях будут соблюдаться (табл. 8).

5. Другие методы определения ионных радиусов

Таким образом, экспериментальные данные о межатомных расстояниях не дают убедительных аргументов ни в пользу, ни против ионной теории, так что классические шкалы ионных радиусов следует рассматривать не как основание, а как следствие ионной модели. Это заключение относится и к другим методам определения ионных радиусов, основанным на попытках дополнить или заменить чисто кристаллохимические данные соображениями другого характера. Как известно, такие попытки были в свое время предприняты Вазастьерной и Полингом^{42, 43, 47-49}.

1. Вазастьерна исходил при этом из опытных данных по показателям преломления и значениям диэлектрической проницаемости, считая, что поляризуемость ионов α пропорциональна их объему V , как для примитивной модели атома в виде идеально проводящего шара. Деление опытного значения межатомного расстояния $(A-B)$ в отношении $\sqrt[3]{\alpha_A} : \sqrt[3]{\alpha_B}$ возможно и дает грубую оценку радиусов ионов; однако для этого нужно каким-то образом разделить суммарную поляризацию кристалла на инкременты отдельных ионов. Вазастьерна определил значения ионных радиусов, по существу, предполагая, что все поляризующиеся электроны принадлежат анионам, однако легко видеть, что другое предположение привело бы к обратной оценке.

2. Аналогичным изъянам страдают и рассуждения Полинга⁴⁷⁻⁴⁹, положившего в основу своей концепции постулат о том, что в кристаллах анионы элементов VII, VI, V и катионы элементов I, II и III групп изоэлектронны.

При этом шкалу радиусов этих ионов Полинг вынужден был строить в два этапа. На первом этапе Полинг определял так называемые «одновалентные» ионные радиусы R_1 , предполагая, что соответствующие анионы изоэлектронны с ионами элементов VII группы, а ионный радиус обратно пропорционален слейтеровскому заряду для внешних электронов:

$$R_1 = \frac{C}{Z_{\text{ядра}} - Z_{\text{экран}}} \quad (13)$$

Однако получающиеся при этом значения межатомных расстояний очень сильно расходятся с опытом (на $\sim 0,5$ Å). Поэтому на втором этапе Полинг модифицировал «одновалентные» ионные радиусы, вводя поправку на гипотетическое сжатие ионов в кристалле.

Интересно, что уравнение Полинга (13) в сочетании с предположением о наличии в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ лишь однозарядных ионов $(A^{II})^{1+}$ и $(B^{VI})^{1-}$ позволяет получить удовлетворительные значения межатомных расстояний и без такой модификации (табл. 9). При этом сами значения радиусов ионов $(A^{II})^{1+}$, $(B^{VI})^{1-}$ получаются довольно близкими к значениям, полученным ранее (III, 1, табл. 4, 5).

ТАБЛИЦА 8

Отношение $R(B^-)/R(A^+)$ для различных кристаллов

Кристалл	Структурный тип	$R(B^-)/R(A^+)$	Кристалл	Структурный тип	$R(B^-)/R(A^+)$
MgO	NaCl	0,55	FeO	NaCl	0,53
CaO	NaCl	0,45	CaO	NaCl	0,54
SrS	NaCl	0,69	NiO	NaCl	0,56
BaS	NaCl	0,60	CdO	NaCl	0,47
BaSe	NaCl	0,69	PaO	NaCl	0,43
BaTe	NaCl	0,70	UO	NaCl	0,44
TiO	NaCl	0,55	NpO	NaCl	0,43
VO	NaCl	0,58	PuO	NaCl	0,43
MnO	NaCl	0,51	AmO	NaCl	0,43

6. Рентгенографические данные и ионная модель

Способность атома рассеивать рентгеновские лучи (атомный фактор рассеяния f_o), грубо говоря, пропорциональна числу электронов и поэтому должна быть различна в случае нейтрального атома и иона. Так

ТАБЛИЦА 9

Значения ионных радиусов $R(A^{1+})$ и $R(B^{1-})$ и межатомных расстояний в кристаллах $A^{II} B^{VI}$, полученные с помощью уравнения Полинга (13). В скобках — экспериментальные значения межатомных расстояний

$R(B^{1-})$	B^{VI}	$R(A^{1+})$			
		1,25	1,55	1,62	1,81
		A^{II}			
		Mg ⁺	Ca ⁺	Sr ⁺	Ba ⁺
0,88	O ¹⁻	2,13 (2,10)	2,43 (2,40)	2,50 (2,57)	2,69 (2,76)
1,20	S ⁻	2,45 (2,60)	2,75 (2,84)	2,84 (2,94)	3,01 (3,18)
1,35	Se ⁻	2,70 (2,73)	2,90 (2,96)	2,97 (3,12)	3,16 (3,12)
1,55	Te ⁻	2,80 (2,75)	3,10 (3,17)	3,17 (3,24)	3,36 (3,50)

1,721—0,681 %. При этом для двух фактора рассеяния иона O²⁻ величина R -фактора получалась равной 0,849 и 0,881 %. Полученные данные, на первый взгляд, убедительно говорят в пользу ионной модели. Однако более детальный анализ показывает, что такое заключение является неверным. Прежде всего, расчет интенсивностей с использованием атомного фактора для однозарядного иона O¹⁻⁶⁴ в той же работе привел к значению $R = 1,326\%$, попадающему как раз между значениями R -фактора для двухзарядных ионов (здесь нужно еще иметь в виду, что, используя фактор рассеяния для однозарядного иона O¹⁻, авторы работы использовали для Mg по-прежнему «двуухзарядный» атомный фактор).

Кроме того, имеется еще одно обстоятельство общего характера, делающее крайне рискованными вообще любые попытки судить о степени ионности на основании рентгенографических данных. В любом рентгенографическом исследовании теоретическая кривая атомного рассеяния f_o всегда умножается на «температурную поправку»:

$$f_{\text{тепл.}} = e^{-B(\sin \nu/\lambda)} \quad (14)$$

(свою для атомов каждого сорта), учитывающую тепловые колебания атомов решетки (см., например,⁶⁵). Температурные поправки для каждой структуры находят отдельно опытным путем, причем как раз так, чтобы обеспечить минимальное расхождение между интенсивностями

* Относительная разность между экспериментальными и теоретическими интенсивностями рентгеновских отражений: $R = (\sum_{hkl} |I_o - I_t|) / (\sum_{hkl} I_o)$.

как при этом подрешетки из разноименно заряженных атомов в кристаллической структуре сдвинуты друг относительно друга, то можно надеяться, что степень ионизации скажется на деталях рентгеновской дифракционной картины. Попытки проверить таким способом, соответствует ли истинное распределение заряда ионной модели, предпринимались неоднократно (см., например, обзор литературы в гл. IV работы⁵⁹), и одна из наиболее типичных описана в работе⁶⁰. Используя три разных значения⁶¹⁻⁶³ атомного фактора для двухзарядного иона O²⁻ и атомный фактор для двухзарядного иона Mg²⁺, авторы⁶⁰ показали, что фактор расходимости * в этих трех случаях изменяется в пределах наиболее новых значений^{62, 63}.

Возможно, что это обстоятельство является причиной того, что в дальнейшем неоднократно предпринимались попытки проверить ионную модель с помощью рентгенографии, но без упоминания о температурной поправке.

Возможно, что это обстоятельство является причиной того, что в дальнейшем неоднократно предпринимались попытки проверить ионную модель с помощью рентгенографии, но без упоминания о температурной поправке.

I_0 и I_T . Так как при этом атомный фактор рассеяния также хорошо аппроксимируется экспонентой:

$$f_0(\sin \theta/\lambda) \simeq (\text{число электронов}) \times e^{-A(\sin \theta/\lambda)} \quad (15)$$

то результирующий атомно-температурный фактор:

$$f = f_0 \cdot f_{\text{тепл.}} \simeq (\text{число электронов}) \times e^{-(A+B)(\sin \theta/\lambda)} \quad (16)$$

может имитировать рассеивающий фактор иона любой зарядности *.

IV. ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ И КОВАЛЕНТНЫЙ ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Мы видим, что косвенные (термохимические и кристаллохимические) данные не могут рассматриваться как аргумент в пользу ионной модели. В настоящее время имеются, однако, и прямые методы определения эффективных зарядов атомов в молекулах и кристаллах. Полученные с помощью этих методов данные, напротив, свидетельствуют о существенно ковалентном характере химической связи в неорганических кристаллах **.

1. Дипольные моменты двухатомных молекул

Простейший способ оценки эффективного заряда дает измерение дипольного момента. В случае двухатомной молекулы A—B эффективный заряд (в долях заряда электрона) можно определить соотношением:

$$Z = \mu/4,8R \quad (17)$$

где дипольный момент μ измеряется в дебаях, межатомное расстояние R — в ангстремах. Применение соотношения (17) к дипольным моментам молекул галогенидов щелочных металлов (в газовой фазе) обычно дает величины зарядов, довольно близкие к $Z \approx 1$.

В последнее время методом микроволновой радиоспектроскопии были измерены дипольные моменты двухатомных молекул SrO и BaO, и результаты экстраполированы к BeO⁶⁷ (табл. 10). Как видно из табл. 10, соответствующие эффективные заряды не превосходят единицы, в то время как по ионной модели в этом случае следовало бы ожидать величины зарядов, близкой к двум.

ТАБЛИЦА 10
Дипольный момент μ и эффективный заряд атомов Z для некоторых молекул

Молекула	μ (D)	Z (e)
BeO	6,3	1,00
SrO	8,9	0,97
BaO	7,9	0,85

* Расхождение может наблюдаться лишь в областях малых значений $\sin \theta/\lambda$ (см. график в ⁶⁶), в особенности для амплитуд, которые выражаются в виде разности атомных факторов ионов A и B. Такими амплитудами являются F_{111} для решетки NaCl и F_{220} для решетки ZnS. Примечательно, что прецизионная оценка интенсивности рефлекса I_{111} в случае MgO указывает на заряд ионов $Z \approx 1,2-1,3$ ⁶⁸.

** Разумеется, при оценке достоверности каждого значения эффективного заряда, получаемого тем или иным методом, следует иметь в виду, что само понятие эффективного заряда атома молекуле или кристалле является в известной мере условным и доверия заслуживают лишь значения, воспроизводящиеся несколькими независимыми методами (см. IV, 5).

2. Диэлектрические свойства кристаллической решетки и заряды ионов

Данные табл. 10 не позволяют непосредственно судить о величине эффективных зарядов в кристаллах, где чисто ионное состояние представляется энергетически более выгодным, поскольку постоянная Маделунга для кристаллов существенно больше единицы, в то время как соответствующая величина для двухатомной молекулы равна единице. Интересно, однако, что величины зарядов из табл. 10 практически не меняются при переходе к кристаллическому состоянию. Один из наиболее известных методов оценки эффективных зарядов в этом случае основан на исследовании диэлектрических свойств кристаллической решетки.

Как показал Сигетти⁶⁸, в приближении жестких и неперекрывающихся ионов разность значений статической ϵ_0 и высокочастотной ϵ_∞ диэлектрической проницаемости связана с эффективным зарядом иона Z уравнением:

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{4\pi Z^2}{\omega^2 V_m} \quad (18)$$

где m — приведенная масса пары ионов А, В, V — объем, приходящийся на формульную единицу АВ, а ω — частота оптической ветви колебаний решетки, которая может быть найдена независимым путем.

Эффективные заряды «по Сигетти»⁶⁸⁻⁷⁸ приведены в табл. 11, из ко-

ТАБЛИЦА II
Эффективные заряды * «по Сигетти»⁶⁸⁻⁸⁹

Кристалл	Заряд	Кристалл	Заряд	Кристалл	Заряд	Кристалл	Заряд
LiF	0,87 ⁶⁸	RbI	0,89 ⁶⁸	PbF ₂	0,87 ⁷¹	BN	1,14 ⁷⁶
NaF	0,93 ⁶⁸	CsCl	0,84 ⁶⁸	BeO	1,1 ⁷²	BP	0,25 ⁷⁶
NaCl	0,74 ⁶⁸	CsBr	0,79 ⁶⁸	MgO	1,76 ⁶⁸	InP	0,60 ⁷⁷
NaBr	0,69 ⁶⁸	TiCl	1,08 ⁶⁸		1,20 ⁷⁹		
NaI	0,71 ⁶⁸	CuCl	1,10 ⁶⁸	CaO	1,52 ⁶⁸	GaAs	0,43 ⁷⁷
KCl	0,80 ⁶⁸	CuBr	0,995 ⁶⁸	SrO	1,18 ⁷⁹	InAs	0,56 ⁷⁷
KBr	0,76 ⁶⁸	CaF ₂	0,74 ⁶⁸	ZnO	1,22 ⁷⁹	AlSb	0,48 ⁷⁷
			0,83 ⁶⁹	ZnS	1,06 ⁷⁸	GaSb	0,30 ⁷⁷
			0,82 ⁷⁰		0,96 ⁶⁸		
		SrF ₂	0,65 ⁶⁸		0,85 ⁷⁴		
			0,875 ⁶⁹				
KI	0,69 ⁶⁸	BaF ₂	0,85 ⁷⁰	CdS	1,00 ⁷⁴	InSb	0,34 ^{77,78}
			0,70 ⁶⁸				
			0,90 ⁶⁹				
RbCl	0,84 ⁶⁸	CdF ₂	0,86 ⁷⁰	ZnSe	0,7 ⁷⁵	Mg ₂ Si	0,6 ⁸⁰
RbBr	0,82 ⁶⁸		0,79 ⁷¹	TiO ₂	1,48 ⁶⁸	Mg ₂ Ge	0,6 ⁸⁰
			0,82 ⁷⁰			Mg ₂ Sn	0,6 ⁸⁰

* Для соединений A_2B и AB_2 значение эффективного заряда отвечает заряду на атоме В.

торой достаточно отчетливо видно расхождение с представлениями ионной теории.

Эффективные заряды ионов можно также оценить, используя упругие и пьезоэлектрические свойства кристаллов.

Полученные таким способом оценки: $Z_{BeO} \approx 1$, $Z_{ZnO} \approx 1^{81}$, $Z_{ZnS} = -0,68^{82}$, $Z_{CdS} = 0,73^{83}$ или $\approx 1^{84}$ подкрепляют предыдущие данные:

3. Спин-орбитальное расщепление

Методом оценки эффективных зарядов, существенно отличным от двух предыдущих, является исследование величины спин-орбитального расщепления уровней в валентной зоне кристаллов, проявляющегося, например, в характерном раздвоении пиков, отвечающих междузонным переходам⁸⁵⁻⁸⁷.

С точки зрения квантовой механики эффективный заряд атома отвечает вероятности p обнаружить валентный электрон у этого атома. Спин-орбитальное расщепление как раз и представляет собой явление, в котором вероятности обнаружения электрона на разноименном заряженных атомах кристалла проявляются довольно непосредственным образом. Благодаря взаимодействию спинового и орбитального моментов энергетические уровни валентных электронов в кристаллах расщепляются⁸⁸⁻⁸⁹, причем каждый атом вносит в суммарное расщепление свой вклад, пропорциональный вероятности появления на нем валентного электрона. Результирующее расщепление Δ может быть, таким образом, выражено через величины расщепления для отдельных атомов Δ_A и Δ_B в виде⁸⁸:

$$\Delta \approx p_A \cdot \Delta_A + p_B \cdot \Delta_B, \quad p_A + p_B = 1. \quad (19)$$

Все три величины расщепления Δ , Δ_A и Δ_B могут быть найдены независимым путем, так что соотношение (19) позволяет определить из эксперимента искомые вероятности p_A и p_B или, наоборот, сравнить экспериментальную величину расщепления Δ , с соответствующей теоретической величиной Δ_T , вычисленной с помощью соотношения (19) для того или иного заранее заданного эффективного заряда. Соответствующие данные приведены в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Спин-орбитальное расщепление в кристаллах *

Кристалл	AlAs	GaSb	InAs	InSb	ZnSe	ZnTe	CdSe	CdTe	HgSe	HgTe
Δ_s, eV	0,33	0,75	0,43	0,98	0,35	0,57	0,28	0,55	0,30	0,75
Δ_T, eV	0,33	0,76	0,41	0,89	—	—	—	—	—	—
$\Delta (B^-)$	—	—	—	—	0,29	0,65	0,29	0,65	0,29	0,65

* Для соединений $A^{III}B^V$ расщепление Δ относится к центру зоны, для соединений $A^{II}B^{II}$ — к точке L . Для расчета Δ_T в $A^{III}B^V$ эффективные заряды взяты из работы⁷⁸.

Данные для соединений AlAs — InSb взяты из работы⁸⁹, для соединений ZnSe — HgTe — из работы⁹⁰.

Сравнение этой таблицы с табл. 11 показывает, что заряды «по Сигетти» порядка 1 для соединений $A^{II}B^{VI}$ и порядка 0,5 для соединений $A^{III}B^V$ позволяют получить вполне удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями спин-орбитального расщепления.

4. Рентгеноспектральный метод определения эффективного заряда

Наиболее прямыми и убедительными доводами против ионной теории являются, однако, данные рентгеновской спектроскопии молекул и кристаллов⁹¹⁻⁹³. Рентгеновское излучение возникает при переходах

* Заметим, что величина Δ_A , Δ_B для атома в кристалле не обязательно совпадает с величиной расщепления Δ_A^0 , Δ_B^0 , наблюдаемого в спектре свободного атома. Такое совпадение имеет место в точке L валентной зоны (для кристаллов типа ZnS). В центре зоны Γ $\Delta_A \approx \left(\frac{3}{2}\right) \Delta_A^0$, $\Delta_B \approx \left(\frac{3}{2}\right) \Delta_B^0$.

внешних электронов на внутренние атомные уровни (рентгеновские спектры испускания) и поглощается при обратных переходах (спектры поглощения). Так как избыточный заряд на атоме (положительный или отрицательный) приводит к смещению энергетических уровней атома, то изучение зависимости этого смещения от заряда позволяет экспериментально определить эффективные заряды ионов в молекулах и кристаллах путем сравнения их рентгеновских спектров со спектрами нейтральных атомов. Найденные рентгеноспектральным методом величины эффективных зарядов приведены в табл. 13, из характерных особенностей которой наиболее заметными являются три: 1) «рентгеноспектральные» величины эффективных зарядов обычно удовлетворительно согласуются с величинами зарядов, оцененными другими методами; 2) эти заряды близки по величине к формальным зарядам ионной теории, в основном, только для соединений одновалентных элементов; 3) в то время как заряды положительных ионов могут достигать довольно большой величины, заряды отрицательных ионов не превышают единицы.

Последнее свойство эффективных зарядов, как следует из данных табл. 11—13, имеет достаточно общий характер и является, по-видимому, особенно важным. Его значение рассматривается ниже; здесь же мы

ТАБЛИЦА 13

Эффективные заряды Z , найденные рентгеноспектральным методом *

Кристалл	Z	Кристалл	Z	Кристалл	Z	Кристалл	Z
NaF	0,58	MgS	1,05 -1,2	MnS	-0,86 -0,7 ⁹⁵	GaSb	0,33 ⁹⁶
NaCl	0,92	CaS	-1,1 -0,7 ⁹⁵	GeS	-0,71	InSb	0 ⁹⁶
NaBr	0,83	BaS	-0,71	SiO ₂	1,97	Al ₂ O ₃	1,53 1,77 ⁹⁶
NaI	0,75	ZnS	-0,86 -0,66 -0,3 ⁹⁵	SiS ₂	1,69 -0,81	Al ₂ S ₃	1,26 -1,00
MgF ₂	1,30	CdS	-0,81 -1,5 ⁹⁵	FeS _{1,98} марказит	-0,96	Al ₂ Se ₃	1,44
		FeS _{1,093}	-0,71 -0,7 ⁹⁵	CoS ₂	-0,54	Al ₂ Te ₃	1,44
MgCl ₂	1,50						
MgBr ₂	1,38	FeS _{1,018}	-0,96	NiS ₂	-1,1	Mg ₂ C	0,34
Na ₂ S	0,75 -0,96	CoS _{1,09}	-0,61	MnS ₂	-0,15	Li ₂ Si	-0,09
K ₂ S	-1,06	NiS	-0,66 -0,7 ⁹⁵	SnS ₂	-0,54	Mg ₂ Si	-0,89
Ag ₂ S	-0,61	CuS	-0,51	AlN	1,32 1,17 ⁹⁶	Ca ₂ Si	-0,89
Cu ₂ S	-0,61	TiS	-0,61	AlP	0,87 0,87 ⁹⁶	Mg ₂ Sn ₂	0,28
MgO	1,01 0,5 ⁹⁴	TiS _{1,31}	-0,81	AlSb	0,57 ⁹⁶		

* Знаком (—) везде отмечены заряды на «электроотрицательном» атоме В (полученные по смещению дублета $K\alpha_{1,2}$ для этого атома). Все значения зарядов, кроме специально указанных, взяты из ^{91, 92}.

отметим, что эта особенность подтверждается рентгеноспектральными исследованиями и более детального характера, чем исследование смещения линий в спектрах. В ряде недавних работ были развиты методы, позволяющие судить об общем характере структуры энергетических уровней и виде волновых функций электронов в молекулах и твердых телах. В применении, например, к TiO такое исследование показало⁹⁷, что структура энергетических зон этого кристалла наилучшим образом может быть интерпретирована на основе расчета⁹⁸ с использованием однозарядных ионов Ti^+ и O^- .

5. Сопоставимость эффективных зарядов и понятие эффективного заряда

Данным по эффективным зарядам, полученным с помощью рассмотренных методов, можно противопоставить довольно естественные возражения, связанные: 1) с неточностью каждого из методов оценки эффективных зарядов; 2) с неполной сопоставимостью различных методов между собой; 3) с недостаточной корректностью самого понятия эффективного заряда. Эти возражения необходимо рассмотреть, чтобы ответить на вопрос, в какой мере оцененные разными «прямыми» методами значения эффективных зарядов отвечают «истинным» зарядам ионов в кристалле и, следовательно, в какой мере такие данные действительно свидетельствуют против ионной теории.

1. Точность каждого из методов можно проконтролировать сравнением значений зарядов, определенных одним и тем же методом для разных веществ, в которых ожидаемые заряды должны иметь примерно одинаковую величину. Сопоставление величин зарядов, определенных, например, методом Сигетти и рентгеноспектральными методами для семейства галогенидов щелочных металлов или халькогенидов щелочноземельных металлов (табл. 11, 13), показывает, что в пределах $\sim 0,1$ — $0,3$ e полученные значения чаще всего совпадают и, следовательно, в этих пределах каждый из методов можно считать «точным». Для рентгеноспектрального метода имеется и еще один способ контроля, основанный на возможности независимой оценки заряда на каждом из атомов А и В в бинарном соединении АВ. Как показывает опыт, с указанной точностью оба заряда обычно получаются одинаковыми.

2. Степень сопоставимости хорошо видна из сравнения табл. 11—13, а также из табл. 14 (заимствованной из⁵⁹), в которой приведено около

ТАБЛИЦА 14

Сравнение значений эффективного заряда в ZnS , полученных разными методами

Заряд	Метод оценки	Ссылки на литературу
0,96	Метод Сигетти	68
0,85	ИК спектры поглощения	74
0,68	Измерение пьезоэлектрических констант	82
0,51	Корреляция с тепловой ионизацией примесей	99
0,8	Измерение константы сверхтонкого расщепления в спектре ЭПР примесных ионов	100
0,86	Рентгеновские спектры	91, 92
0,66		
0,56	Измерение рефракций	101
0,5	Разность между оптической и термический шириной запрещенной зоны	102
0,7	Исследование магнитной восприимчивости	103
Среднее $0,7 \pm 0,2$		

десятка значений эффективного заряда в ZnS , полученных самыми разнообразными методами. Как показывают эти таблицы, примерно в тех же пределах 0,1—0,3 *e* значения эффективных зарядов, определенные разными методами, как правило, оказываются сопоставимыми.

3. Рассмотрим, наконец, вопрос о корректности определения самого понятия эффективного заряда, который является важным для понимания реального смысла разных экспериментальных оценок.

Несомненно, что эффективный заряд атома в молекуле или кристалле не является вполне корректно определенной физической величиной, как, например, масса атома или заряд его ядра.

На самом деле эффективные заряды служат для аппроксимации реального распределения электронной плотности. В разных случаях может быть необходима различная аппроксимация, так что разным свойствам, вообще говоря, отвечают разные «эффективные заряды». Поэтому любой экспериментальный метод оценки «эффективных зарядов» представляет собой не только способ измерения, но вместе с тем и некоторый способ определения самого понятия эффективного заряда (чем и объясняется расхождение значений эффективных зарядов, полученных разными методами). Если бы значения, эффективных зарядов, полученные разными способами, обнаруживали достаточно широкий разброс (от нуля до значения формальной валентности), то само представление о некотором «едином» заряде, приписываемом атому в соединении, очевидно, потеряло бы смысл.

ТАБЛИЦА 15

Эффективный заряд на атоме кислороде 91
в различных соединениях

Соединение	Эффективный заряд на О	Соединение	Эффективный заряд на О
MgO	1,01	Na_2SiO_3	1,14
SiO_2	0,99	$MgSiO_3$	0,98
Al_2O_3	1,02	$Al_2(SO_4)_3$	0,89
Na_2SO_4	1,09	$Mg(ClO_4)_2$	0,75
Na_3PO_4	1,15	$Al(ClO_4)_3$	0,73
$MgSO_4$	0,88	$Mg_3(PO_4)_2$	0,92
$AlPO_4$	0,94	$KAlSi_3O_8$	1,01

ла бы оправданной только в том случае, если бы имелась возможность вообще исключить такое понятие из теоретической схемы квантовой химии и теории твердого тела (что в настоящее время вряд ли выполнимо). Во всяком случае, неточность этого понятия не может служить основанием для возврата к ионной теории, так как утверждение, что заряд, скажем, на атоме S в ZnS все-таки равен —2, уже предполагает использование некоторого определения эффективного заряда, например, из числа перечисленных. Опыт, однако, показывает, что в том же самом смысле этот заряд гораздо правильнее считать близким к единице.

V. ПРОБЛЕМА МНОГОЗАРЯДНЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Небольшая величина заряда отрицательных ионов является, как уже отмечалось, общим свойством экспериментальных эффективных зарядов. Рассматривая табл. 13, трудно избежать заключения, что именно невозможность присоединения к атому более одного лишнего электрона как раз и представляет собой тот физический фактор, который «регулирует» распределение заряда в молекулах и кристаллах. Такое заключение наглядно иллюстрирует табл. 15, в которой приведены значения эффективного заряда на атоме кислорода в самых различных по составу и структуре соединениях.

В настоящей главе мы попытаемся показать, что подобный вывод не только следует из экспериментальных данных, но, по-видимому, довольно естественно вытекает также из простых теоретических соображений.

1. Локализация электрона и связанные состояния

В табл. 16 приведены экспериментальные значения двух первых потенциалов ионизации и сродства к (одному) электрону для ряда «электроотрицательных» атомов. Как видно из табл. 16, для всех атомов (кроме галогенов) значения сродства к электрону примерно на порядок меньше потенциала ионизации, т. е. энергия связи уже одного лишнего электрона всегда незначительна.

Рассмотрим этот факт с точки зрения квантовой механики. Локализация электрона на атоме (т. е. наличие «связанного состояния» системы электрон — атомный остаток) возможна только в том случае, когда в потенциальной яме, отвечающей потенциалу, действующему на этот электрон, имеются энергетические уровни «дискретного спектра»*.

Известно, что в любом исчезающем на бесконечности поле $U(r) < 0$, $\lim_{r \rightarrow \infty} U(r) = 0$ дискретный спектр соответствует отрицательным значениям энергии, в то время как положительным значениям энергии отвечают уровни непрерывного спектра¹⁰⁴.

Табл. 16 показывает, таким образом, что энергия отрыва внешнего электрона существенно зависит от эффективного заряда и в случае отрицательных ионов приближается к верхней границе дискретного спектра. Если допустить (как это фактически имеет место в молекуле или кристалле), что эффективный заряд может принимать дробные значения, то по экспериментальным значениям энергий отрыва при $Z = -1$, $Z = 0$, $Z = 1$, $Z = 2 \dots$ можно построить интерполяционную кривую $E(Z)$, показывающую зависимость энергии внешнего электрона от заряда на атоме. Такие кривые для С, N и O приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, во всех случаях кривая $E(Z)$ при $Z \approx -1$ переходит из области отрицательных значений энергии к положительным, т. е. электрон переходит в состояние, соответствующее непрерывному спектру.

В связи с этим можно указать на физическую бессодержательность расчетов самосогласованных волновых функций таких ионов, как O^{2-} , N^{2-} и т. п.^{25, 110, 111}. Действительно, все такие расчеты заранее исходят из волновых функций с экспоненциально спадающей радиальной частью «слейтеровского» типа:

$$R(r) \sim ae^{-\alpha r} \quad (20)$$

* Волновые функции дискретного спектра убывают на бесконечности по экспоненциальному закону, так что вероятность обнаружения электрона вне атома очень мала. Наоборот, волновые функции «непрерывного спектра» спадают на бесконечности очень медленно. В случае, например, кулоновского потенциала, они имеют асимптотический вид $Y_l^m(\theta, \varphi) \times \frac{1}{r} \sin(kr - \frac{\pi l}{2})$ ¹⁰⁴ и убывают как $1/r$. Поэтому в состоянии, соответствующем непрерывному спектру, электрон никоим образом не может считаться локализованным на атоме.

ТАБЛИЦА 16

Потенциалы ионизации²⁷ и сродство к электрону для различных элементов

Элемент	Потенциал ионизации, eV		
	I_2	I_1	F_1
F	34,98	17,42	3,45 ¹⁰⁵
Cl	23,80	13,01	3,61 ¹⁰⁵
Br	19,10	11,84	3,36 ¹⁰⁵
I	19,40	10,45	3,06 ¹⁰⁵
O	35,146	13,614	1,47 ¹⁰⁶
S	23,4	10,357	2,07 ¹⁰⁷
Se	21,5	9,75	1,7 ¹⁰⁸
Te	18,6	9,01	2,2 ¹⁰⁸
N	29,605	14,54	-0,1 ¹⁰⁹
P	19,65	11,0	0,7 ¹⁰⁹
As	20,10	9,87	0,6 ¹⁰⁹

(параметры которой подбираются вариационным путем), в то время как функции такого типа могут принадлежать лишь к классу функций дискретного спектра.

2. Локализация электрона для случая иона в решетке

Хотя рис. 1 относится к случаю изолированных атомов, а не атомов в решетке, можно полагать, что наличие решетки, по существу, ничего не меняет¹¹³. На рис. 2 схематически изображен вид кривой потенциала U_0 данного атома B_0 (например, кислорода) и маделунговский потен-

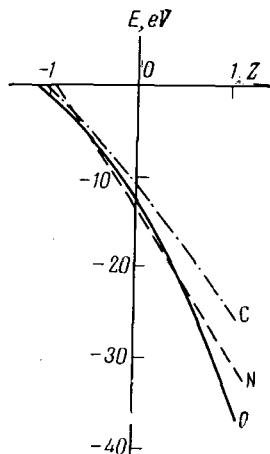


Рис. 1

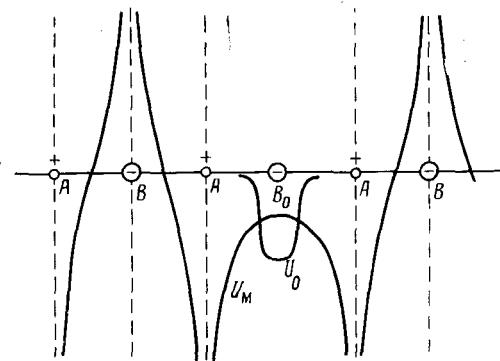


Рис. 2

циал U_M , действующий на электрон со стороны всех остальных ионов решетки, замененных точечными зарядами.

Как видно из рис. 2, в области B_0 градиенты обоих потенциалов направлены в противоположные стороны, так что маделунговский потенциал решетки скорее ослабляет, чем усиливает связь электрона со «своим» атомом.

Этому соображению можно придать более определенный характер, если учесть, что в интересующей нас области эффективных зарядов $Z_{B_0} \simeq -1$ потенциал U_0 является короткодействующим и моделировать U_0 сферической потенциальной ямой прямоугольного профиля²⁹ (как в случае короткодействующего потенциала ядерных сил). Как хорошо известно, связанные состояния (состояния дискретного спектра) в такой яме могут существовать только в том случае, если глубина ямы u_0 достаточно велика¹⁰⁴:

$$u_0 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (21)$$

(a — радиус ямы).

Экспериментальный факт обращения энергии внешних электронов всех атомов в нуль при $Z_{B_0} \simeq -1$ показывает, что при таком эффективном заряде глубина ямы u_0 становится недостаточной для удержания частицы. Очевидно, однако, что маделунговский потенциал U_M (рис. 2) не может сделать яму глубже, так как опускает ее дно по меньшей мере настолько, насколько понижает потенциальный барьер между атомом B и окружающими его атомами A .

Как следует из формулы (21), наличие или отсутствие уровней дискретного спектра в сферической яме определяется не только ее глубиной u_0 , но и радиусом a . Поэтому можно было бы думать, что воздействие

соседних атомов может увеличить не глубину, а ширину (радиус) потенциальной ямы. Расчет показывает, однако, что такой эффект является, по-видимому, несущественным^{112, 113}.

Пусть для конкретности радиус ямы $a=2$ а. е. ≈ 1 Å, т. е. около половины межатомного расстояния в типичных окислах, таких как MgO. Рассмотрим тогда связь между глубиной ямы u_0 и энергией E самого нижнего уровня в этой яме.

Решая уравнение Шредингера (22):

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) + k^2\psi = 0, \quad k = \sqrt{2(u_0 - |E|)}, \quad r \leq a \\ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) - k^2\psi = 0, \quad k = \sqrt{2|E|}, \quad r > a \end{aligned} \quad (22)$$

для нашего потенциала, можно показать¹⁰⁴, что энергия нижнего уровня определяется как корень трансцендентного уравнения:

$$\sin ka = \pm \sqrt{\frac{1}{2a^2u_0}} \quad (23)$$

(причем нужно брать корни с $\operatorname{ctg} ka < 0$ ¹⁰⁴). Численное решение уравнения (23) при $a=2$ а. е. дает изображенную на рис. 3 кривую зависимости

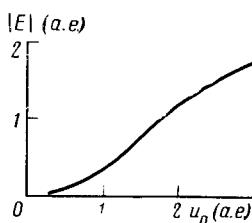


Рис. 3

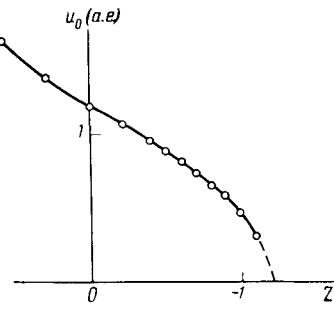


Рис. 4

$|E|$ от u_0 , которую нам удобнее рассматривать как график обратной функции $u_0 = u_0(|E|)$. Примем теперь естественное допущение, что при каждом значении эффективного заряда Z_B внешний электрон атома В находится на самом нижнем уровне E в потенциальной яме, созданной атомным остовом и остальными электронами. Тогда зависимость от Z величины соответствующей энергии связи $|E|$ можно оценить по графикам на рис. 1, а комбинируя графики из рис. 1 и 3, легко найти и зависимость $u_0 = u_0(Z_B)$. Полученная таким путем для атома кислорода зависимость глубины u_0 потенциальной ямы от эффективного заряда атома:

$$u_0(Z) = u_0(|E|), \quad |E| = f(Z) \quad (24)$$

изображена на рис. 4. Экспериментальные данные дают возможность представить ход этой кривой лишь до точки $Z = -1$. Однако правдоподобная экстраполяция этой кривой (пунктирная линия) показывает, что при $Z \approx -1,2$ глубина ямы u_0 обращается в нуль. Поэтому, если даже предположить, что влияние решетки может привести к увеличению радиуса ямы, то при заряде $Z \approx -1,2$ объем ямы все равно должен обращаться в нуль и неравенство (21) не будет выполняться.

Следует еще раз подчеркнуть, что все приведенные выше аргументы относятся только к отрицательным ионам. С изложенной точки зрения положительные ионы как в свободном состоянии, так и в химическом

соединении могут иметь какие угодно заряды, хотя чрезмерно большие значения положительного заряда маловероятны по другим соображениям (см. V, 4). Поэтому однозарядность, скажем, ионов Са в CaO не противоречит химическим фактам, требующим наличия двухзарядного иона Ca^{2+} , например, хорошо известному факту изоморфизма $NaNO_3$ и $CaCO_3$. Если считать, что атом Na в $NaNO_3$ действительно существует в виде иона Na^+ с радиусом +0,95 Å (что тоже не вполне очевидно), то близость расстояний и изоморфизм обоих соединений можно приписать наличию в $CaCO_3$ двухзарядных ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Это приводит, однако, к среднему значению отрицательного заряда на атоме кислорода ($\approx 0,5$). Последнее иллюстрирует тот очевидный факт, что многоатомные анионы могут иметь отрицательные заряды и больше единицы: -2 , -3 , -4 (например $Fe(CN)_6^{4-}$).

3. Другие причины уменьшения ионного характера

Отмеченный выше эффект «вытеснения» электрона в состояние, соответствующее непрерывному спектру, представляется, таким образом, основным механизмом, ограничивающим величину заряда анионов значением $|Z_{\text{анион}}| \approx 1$ е. Однако с этой точки зрения $|Z| \approx 1$ е является скорее только верхним пределом возможного значения заряда. На самом деле реальные заряды в соединениях могут быть еще ниже, что определяется уже энергетическими соображениями. Такой вывод, по-видимому, подтверждается экспериментом (см. табл. 11—13). В любом из приведенных в этих таблицах соединений заряд на атоме галогена мог бы быть равен единице. Однако ни в одном случае он не достигает этого значения. Аналогичное заключение следует из термохимических и кристаллохимических аргументов. Так, сопоставление теоретических и экспериментальных энергий решетки галогенидов щелочноземельных и переходных металлов³² указывает на значительное отклонение от ионной модели. На такое же отклонение от чисто ионной структуры с характерной для нее тенденцией к плотной упаковке указывают многочисленные и хорошо известные кристаллохимические данные⁵⁸. Так, например, BeF_2 кристаллизуется в ажурной структуре кристобалита, а $BeCl_2$ образует цепочечную структуру. Кристаллы $CaBr_2$, $CaCl_2$ имеют деформированную структуру рутила с двумя сортами расстояний $Ca—Cl$ 2,70 и 2,76 Å. В структурах $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$ каждый атом металла вообще окружен 9 атомами галогена по вершинам и центрам тригональной призмы, которая вдобавок искажается в случае $StBr_2$. Иодиды кальция и свинца кристаллизуются в характерной слоистой структуре CdI_2 . Упомянем, наконец, о некоторых фактах, которые позволяют думать, что даже галогениды щелочных металлов не являются полностью ионными (табл. 11, 13).

4. Описание характера химической связи в частично ковалентных кристаллах и метод ЛКАО

Мы видим, что кристаллы неорганических соединений являются в значительной степени ковалентными, и поэтому в заключение рассмотрим вопрос, как следует описывать химическую связь в таких кристаллах. При этом общие положения мы будем излагать на типичном примере окислов щелочноземельных металлов⁵³, что, кроме того, позволяет показать, как частичная ковалентность может приводить к изменению физических свойств твердого тела.

Само понятие химической связи подразумевает определенный подход к теории электронного строения молекулы или кристалла. Основная осо-

бенность такого подхода состоит в том, что в рамках теории химической связи мы стараемся связать электронное строение всей системы (а) с электронным строением составляющих эту систему атомов и (б) со взаимодействием этих атомов между собой. В квантовой химии молекул принципы (а) и (б) находят свое выражение в методе молекулярных орбит, где одноэлектронные функции всей молекулы (молекулярные орбиты) составляются из волновых функций отдельных атомов (атомных орбит). С точки зрения метода МО химическая связь в индивидуальной молекуле типа MgO в простейшем варианте описывается с помощью двухцентровой МО вида:

$$\Psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2, \quad c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (25)$$

$\varphi_1 = 2p_x$ -орбита атома O , $\varphi_2 = 3s$ -орбита атома Mg

где относительная величина коэффициентов c_1 и c_2 определяет степень ионности молекулы.

В координационном кристалле типа MgO отдельных молекул выделить нельзя. Однако в этом и нет никакой необходимости, так как метод МО вовсе не ограничен двухцентровыми двухэлектронными связями. В таком случае наиболее логично рассматривать весь кристалл как гигантскую «молекулу» из $N \sim 10^{24}$ атомов и соответственно использовать одноэлектронные функции в виде суммы атомных орбит всех атомов, составляющих кристалл. Подобный метод, полностью аналогичный методу МО ЛКАО в теории молекул, хорошо известен в физике твердого тела под названием «метод сильной связи». Хотя каждая одноэлектронная функция (так называемая «блоховская волновая функция») в кристалле содержит число атомных орбит порядка 10^{24} , практическое применение метода сильной связи очень упрощается трансляционной симметрией кристаллической решетки. Благодаря наличию трансляционной симметрии все атомные орбиты φ , связанные друг с другом трансляциями решетки R , входят в одноэлектронную функцию кристалла в виде комбинаций:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{i\mathbf{k}R} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (26)$$

где суммирование производится по всем узлам решетки. Если каждый атом кристалла имеет только одну атомную орбиту (а на элементарную ячейку приходится лишь один атом), то (26), будет «истинной» одноэлектронной функцией кристалла (собственной функцией эффективного одноэлектронного гамильтониана).

В более сложном случае каждому «сорту» трансляционно неэквивалентных атомных орбит отвечает своя функция вида (26), а полная одноэлектронная функция является линейной комбинацией подобных «базисных» блоховских функций. Для кристалла типа MgO такими базисными блоховскими функциями будут, следовательно, четыре функции, образованные из $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбит атома кислорода и ns -функций атомов металла:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= (1/\sqrt{N}) \sum_R \exp(i\mathbf{k}R) \varphi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ \varphi_2 &= (1/\sqrt{N}) \sum_R \exp(i\mathbf{k}R) \varphi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ \varphi_3 &= (1/\sqrt{N}) \sum_R \exp(i\mathbf{k}R) \varphi_3(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ \varphi_4 &= (1/\sqrt{N}) \sum_R \exp(i\mathbf{k}R) \varphi_4(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\varphi_1 = 2p_x, \varphi_2 = 2p_y, \varphi_3 = 2p_z, \varphi_4 = ns$$

Каждая полная блоховская функция для всего кристалла будет в этом случае линейной комбинацией этих четырех базисных блоховских орбит с некоторыми коэффициентами c_1, c_2, c_3, c_4 :

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4, |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2 = 1 \quad (28)$$

В полной аналогии с методом МО ЛКАО для молекулы MgO , коэффициенты c_1, \dots, c_4 определяют степень ионности кристалла. Так, при $c_4=0$ блоховская функция (28) включает только атомные функции анионов. Этот случай, как и случай $c_2=0$ в (25), отвечает чисто ионному состоянию. При $c_4 \neq 0$ мы имеем разные степени ковалентности в зависимости от относительной величины коэффициента c_4 .

Теперь мы вкратце рассмотрим, как ковалентность влияет на физические (электрические) свойства кристалла, которые зависят от структуры его энергетических уровней.

В случае двухатомной молекулы MgO для нахождения уровней энергии следует, как известно, составить «вековое» уравнение:

$$\begin{vmatrix} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle - \varepsilon & \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle \\ \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

два корня которого, ε_1 и ε_2 , дают искомые уровни основного и первого возбужденного состояний. Совершенно аналогично для нахождения энергетических уровней кристалла MgO в методе сильной связи необходимо решить «вековое» уравнение четвертого порядка:

$$Det | \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle - \varepsilon \delta_{ij} | = 0$$

с базисными блоховскими функциями (27). Так как последние зависят от вектора \mathbf{k} , то каждый из корней $\varepsilon = \varepsilon_i(\mathbf{k})$ также зависит от этого «волнового вектора». В итоге мы получим $4N$ различных энергетических уровней, распадающихся на 4 отдельных «полос» или «зон»: $\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\mathbf{k}), \dots, \varepsilon_4 = \varepsilon_4(\mathbf{k})$ (некоторые полосы могут, конечно, перекрываться). В рассматриваемом случае кристалла типа MgO три наименьшие по энергии (частично перекрывающиеся) полосы отвечают $3N$ занятым энергетическим уровням и образуют так называемую «валентную зону» (всего в кристалле типа MgO , состоящем из N формульных единиц, имеется $6N$ валентных электронов, которые попарно заполняют $3N$ уровней). Четвертая полоса $\varepsilon = \varepsilon_4(\mathbf{k})$ отвечает незаполненным, возбужденным состояниям. Она называется зоной проводимости и отделяется от валентной зоны энергетической «щелью», именуемой запрещенной зоной. Ширина запрещенной зоны E_g является важнейшей электрофизической характеристикой кристалла и соответствует энергии первого оптического перехода в молекуле.

Если для расчета структуры энергетических зон использовать простейшее возможное приближение, т. е. а) ограничиться учетом лишь валентных атомных орбит и б) учитывать лишь взаимодействие анионов с катионами, то для ряда MgO — CaO — SrO — BaO получаются значения $E_g \approx 11; \approx 9; \approx 10$ и $\approx 8,5$ eV соответственно⁵³. Эти значения почти одинаковы для всего ряда, что явно не согласуется с опытными данными, так как на самом деле ширина запрещенной зоны при переходе от MgO к BaO сужается от $8 — 9$ eV^{113, 114} до ≈ 4 eV¹¹⁵. Можно показать, что учет взаимодействия анионов, как и учет взаимодействия 2s-орбиты кислорода с ns-орбитами атомов металла, не может

изменить хода E_g в ряду окислов⁵³, так что наблюдаемое сужение запрещенной зоны представляется на первый взгляд необъяснимым. Имеется, однако, еще один важный фактор, весьма значительно влияющий на ширину запрещенной зоны, который не был учтен при вышеприведенной оценке. Именно сопоставление расстояний металл — металл в окислах и в металлах показывает, что по сравнению с чистыми металлами расстояния в окислах весьма заметно сокращены. Сам по себе этот факт, конечно, еще не привлекает особыго внимания, так как аналогичное сокращение наблюдается и в других соединениях, например, в некоторых галогенидах щелочных металлов. В последнем случае, однако, такое сокращение расстояния $A^I - A^I$ вовсе не говорит о реальном взаимодействии атомов металла, которые присутствуют в кристалле не в виде нейтральных атомов, а в виде ионов A^{1+} . С точки зрения ионной теории окислы $A^{II}O$ представляют собой полностью аналогичный пример. Во всех кристаллах $A^{II}O$ величина $2R(A_{II}^{2+})$ меньше расстояния металл — металл и, следовательно, с точки зрения ионной модели, реального взаимодействия между ионами A_{II}^{2+} в окислах не существует. По другому обстоит дело, если допустить, что в кристаллах $A^{II}O$ имеются лишь однозарядные ионы A_{II}^{1+} . С помощью шкалы однозарядных ионных радиусов (см. табл. 5) легко убедиться, что величина $2R(A_{II}^{1+})$ меньше расстояния металл — металл только для MgO и, пожалуй, для CaO . В случае SrO и особенно BaO следует ожидать реального взаимодействия металл — металл и нетрудно показать, что даже очень небольшая величина соответствующего резонансного интеграла ведет к требуемому резкому сужению ширины запрещенной зоны⁵³.

Взаимодействие металл — металл не осуществляется в чисто ионных кристаллах, и поэтому следовало бы ожидать, что в изоэлектронном ряду галогенидов щелочных металлов $NaF - KF - RbF - CsF$ существенного уменьшения E_g наблюдаваться не должно. По всей видимости, экспериментальные данные¹¹⁶ подтверждают такое заключение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **31**, 397 (1962).
2. H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, Stuttgart, 1968.
3. R. T. Sanders и др., J. Chem. Educ., **44**, 516 (1967).
4. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, N. Y., 1962.
5. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский, ЖХХ, **26**, 941 (1956).
6. M. F. C. Ladd, W. H. Lee, Acta crystallogr., **13**, 959 (1960).
7. D. F. C. Morris, Там же, **9**, 197 (1956).
8. Selected values of chemical thermodynamic properties, Part 1, Nat. Bur. Stand., Washington, 1952.
9. M. Born, A. Landé, Verh. Dtsch. Phys. Ges., **20**, 210 (1918).
10. M. Born, J. E. Mayer, Ztschr. Phys., **75**, 1 (1932).
11. M. F. C. Ladd, W. H. Lee, Trans. Faraday Soc., **54**, 34 (1958).
12. A. Unsöld, Ztschr. Phys., **43**, 563 (1927).
13. Н. Вгук, Там же, **51**, 707 (1928).
14. E. C. Boughan, Trans. Faraday Soc., **55**, 736 (1959).
15. M. F. C. Ladd, W. H. Lee, J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 199 (1961).
16. Г. Грей, Электроны и химическая связь, «Мир», 1967.
17. D. F. C. Morris, Proc. Roy. Soc., **A242**, 116 (1957).
18. W. von Baugn, Acta crystallogr., **14**, 209 (1961).
19. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. хим., **6**, 518 (1961).
20. P.-O. Löwdin, Theoretical investigations into some properties of ionic crystals, Uppsala, 1948.
21. P.-O. Löwdin, Adv. in Phys., **5**, 1 (1956).
22. J. Vallin и др., Arkiv Fys., Bd. **34**, 199 (1967), (NaF).
23. G. Petterson и др., Там же, Bd. **34**, 371 (1967) (NaCl).
24. J. L. Calais и др., Там же, **34**, 361 (1967).
25. R. E. Watson, Phys. Rev., **111**, 1108 (1958).

26. Т. Котрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
27. С. Е. Мюнге, Atomic Energy Levels, v. 1, 2, 3, Nat. Bur. Standards, Washington, 1949, 1952, 1958.
28. Л. Бренском, в кн. Атомные и молекулярные процессы, ред. Д. Бейтс, «Мир», М., 1964.
29. Н. С. У. Уоррен, Negative Ions, London, 1950.
30. У. К. Стаки, Р. У. Кисер, Nature, **211**, 963 (1966).
31. Ж. Н. Фремлин, Там же, **212**, 1453 (1966).
32. См., напр., М. Ф. С. Ладд, У. Г. Ли, Progr. Solid State Chemistry, vol. I, Oxford, 1964; vol. II, Oxford 1965.
33. М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц, Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, М., 1961.
34. Д. Ф. С. Моггис, Н. Н. Шмейинг, Nature, **181**, 469 (1958).
35. Глоклер, Phys. Rev., **46**, 111 (1934).
36. Е. С. Браун, Trans. Faraday Soc., **57**, 1863 (1961).
37. Р. Ж. С. Кроссли, С. А. Саулсон, Proc. Phys. Soc., **81**, 211 (1963).
38. С. Нагаи, J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1366 (1965); **22**, 457 (1967).
39. С. Бенсон, J. Chem. Educ., **42**, 502 (1965).
40. К. Трауг, Ж. Врене, С. г., **246**, 1541 (1958).
41. У. Файф, Введение в геохимию твердого тела, «Мир», М., 1967.
42. Ж. А. Ваастерне, Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math., **38**, 1 (1923).
43. Ж. А. Ваастерне, Ztschr. Phys. Chem., **101**, 193 (1922).
44. В. М. Гольдшмидт, Skr. Norske Vidensk. akad. Oslo, I., Mat.-Nature. kl., 1926.
45. В. М. Гольдшмидт, Ztschr. Techn. Phys., **8** (7), 251 (1927).
46. В. М. Гольдшмидт, Trans. Faraday Soc., **25**, 253 (1929).
47. Л. Полинг, Proc. Roy. Soc., **A114**, 181 (1927).
48. Л. Полинг, Ж. Шерман, Ztschr. Krist., **81**, 1 (1932).
49. Л. Полинг, Природа химической связи, ИЛ, М., 1948.
50. У. Н. Захариасен, Ztschr. Krist., **80**, 137 (1931).
51. Ж. С. Слатер, J. Chem. Phys., **41**, 3199 (1964).
52. Ж. С. Слатер, Quantum theory of Molecules and Solids, vol. 2, Н. Й., 1965.
53. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Н. В. Чежина, Ж. структ. хим., **9**, 116 (1968).
54. Ж. Т. Уэбер, Д. Т. Сромер, J. Chem. Phys., **42**, 4116 (1965).
55. Д. Либерман, Ж. Т. Уэбер, Д. Т. Сромер, Phys. Rev., **137**, A27 (1965).
56. У. Л. Брагг, Phil. Mag., **40**, 169 (1920).
57. См., напр., И. Костов, Кристаллография, «Мир», 1965.
58. См., напр., А. Ф. Уэллс, Structural Inorganic Chemistry, 3-е изд. Oxford, 1962.
59. В. С. Урусов, Кандид. диссерт., Ин-т геохимии и анализ химии АН СССР, М., 1965.
60. Р. М. Рэссел, Р. Дж. Арнотт, Phys. Rev., **153**, 1028 (1967).
61. Р. У. Джеймс, Г. У. Брайдли, Ztschr. Krist., **78**, 470 (1931).
62. Т. Сузуки, Acta crystallogr., **13**, 279 (1960).
63. М. Токонами, Там же, **19**, 486 (1965).
64. Ж. Венгхайс и др., Там же, **8**, 478 (1955).
65. М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, Изд-во МГУ, т. 2, М., 1960.
66. А. Ж. Фриден, Acta Crystallogr., **12**, 261 (1959).
67. М. Кауфман, Л. Уоррен, У. Клемперер, J. Chem. Phys., **43**, 943 (1965).
68. Б. Сигети, Trans. Faraday Soc., **45**, 155 (1949); Proc. Roy. Soc., **204**, 51 (1951).
69. Ж. Д. Акс, Phys. Rev., **139**, A1215 (1965).
70. Д. Р. Босоморт, Там же, **157**, 709 (1967).
71. Ж. О. Ахе и др., Phys. Rev., **139**, A1211 (1965).
72. Е. Лох, Там же, **166**, 672 (1968).
73. Р. Дж. Коллинз, Д. А. Клейнман, J. Phys. Chem. Solids, **11**, 190 (1959).
74. Р. Маршалл, С. Митра, Phys. Rev., **134**, A1019 (1964).
75. С. Митра, Phys. Rev., **132**, 986 (1963).
76. П. Ж. Гиелес, Там же, **155**, 1039 (1967).
77. Г. Рикус и др., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 282 (1959).
78. У. Г. Спайтер, Н. У. Фан, Phys. Rev., **99**, 1893 (1955).
79. Т. Л. Джексон, Е. Р. Никсон, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 967 (1968).
80. Л. С. Дэвис и др., J. Phys. Chem. Solids, **28**, 439 (1967).
81. Ф. Кеффер, А. М. Рогтис, J. Chem. Phys., **27**, 675 (1957).
82. Б. Д. Саксена, Phys. Rev., **81**, 1012 (1951).
83. Ф. Кеффер, J. Chem. Phys., **33**, 1267 (1960).
84. М. А. Нусимович, Ж. Л. Вигман, Phys. Rev., **156**, 925 (1967).
85. Я. Тауц, Оптические свойства полупроводников, М., «Мир», 1967.
86. Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, М., «Наука», 1967.

87. О. Маделунг, Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп, М., «Мир», 1967.
88. К. Хилсум, А. Роуз-Инс, Полупроводники типа AB_5 , М., «Мир», 1963.
89. R. Graunstein, E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1423 (1962).
90. W. J. Scouler, G. B. Wright, Phys. Rev., **133**, A736 (1964).
91. Р. Л. Баринский, В. И. Недеев, Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах, М., «Наука», 1966.
92. Р. Л. Баринский, Ж. структ. хим., **8**, 897 (1967).
93. Сб. докладов Röntgenspektren und Chemische Bindung, Leipzig, 1966.
94. А. Т. Шувасов, Кандид. диссерт., Ростовск. гос. университет, 1964.
95. T. Sato и др., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 298 (1967).
96. Э. П. Домашевская, Я. А. Угай. В сб. 93.
97. В. И. Чирков, Э. Е. Вайиштейн, ДАН, **165**, 1354 (1965).
98. V. Egri, C. Switendick, Phys. Rev., **137**, A1927 (1965).
99. H. D. Vasileff, Там же, **97**, 896 (1955).
100. J. L. Birman, Там же, **109**, 810 (1958).
101. B. Lakatos, Acta chim. scient. Hungaria, **39**, 53 (1963).
102. М. В. Фок, Физ. тв. тела, **5**, 1489 (1963); Chem. J. Phys., **B13**, 99 (1966).
103. Н. Михаил, F. I. Agami, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 909 (1966).
104. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1964.
105. R. S. Vegg, C. W. Rieman, J. Chem. Phys., **38**, 1540 (1963).
106. L. M. Branscomb, Nature, **182**, 248 (1958).
107. L. M. Branscomb, S. J. Smith, J. Chem. Phys., **25**, 598 (1956).
108. H. O. Pritchard, Chem. Revs., **52**, 529 (1953).
109. A. P. Ginsburg, J. M. Miller, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 351 (1958).
110. См., напр., E. Clementi, A. D. McLean, Phys. Rev., **133**, A419 (1964).
111. J. Yamashita, Phys. Rev., **111**, 733 (1958).
112. А. А. Левин, Кандид. диссерт. ИОНХ, М., 1967.
113. M. L. Cohen и др., Phys. Rev., **155**, 992 (1967).
114. E. Stevenson, J. R. Hensley, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, **3**, 46 (1958).
115. R. L. Sproull, в кн. American Institute of Physics Handbook, Ed. D. F. Gray, N. Y., 1957.
116. J. E. Eby, K. T. Teegarden, D. B. Dutton, Phys. Rev., **116**, 1099 (1959).

Институт общей и неорганической
химии АН СССР им. Н. С. Курнакова,
Москва