

УДК 543.878

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И КОНЦЕПЦИЯ
ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ**

Бацанов С. С.

Рассмотрены история и современные теории поляризации молекул и кристаллов, систематика дипольных моментов и ионности связей в молекулярных химических соединениях, а также эффективные заряды атомов в кристаллах. Интерпретация этих данных проведена с позиций концепции электроотрицательности. Рассмотрены представления об эффективных валентностях и координационных числах атомов в кристаллах.

Библиография — 207 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1201
II. Поляризация и дипольные моменты молекул	1201
III. Ионность связи и электроотрицательность атомов в молекулах	1203
IV. Поляризация кристаллов; теоретические подходы Борна и Сцигети	1207
V. Эффективные заряды и электроотрицательности атомов в кристаллах	1211
VI. Зонная теория Филлипса—Ван Фехтена; ионность связи и структура кристаллов	1217

I. ВВЕДЕНИЕ

Поляризация, т. е. разделение зарядов в электрическом поле, была первой физической характеристикой молекул, которая позволила количественно определить характер химической связи, в частности степень ее ионности (иногда говорят — полярности, по названию определяющего параметра). Весьма существенно, что информация, которая может быть извлечена из поляризационных измерений, уникальна и составляет основное содержание таких структурно-химических характеристик связей как дипольные моменты, эффективные заряды и валентности атомов.

II. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ

В общем случае молекулярная поляризация может быть представлена в форме:

$$P_m = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

где P_m — молекулярная поляризация, M — молекулярная масса, ρ — плотность вещества, ϵ — диэлектрическая проницаемость, N — число Авогадро, α — поляризуемость молекулы, μ — дипольный момент. Ясно, что при $\mu=0$ значение P_m не будет зависеть от температуры.

Из уравнения (1) вытекает метод экспериментального определения μ : измеряя P_m при разных T , можно найти отдельно поляризуемость и дипольный момент. Данные по дипольным моментам представляют самостоятельную ценность, и по этому вопросу накоплена огромная литература, на которой мы останавливаться не будем. В табл. 1 приведены дипольные моменты молекул галогенидов щелочных металлов, серебра и таллия, углерода и фосфора, а также халькогенидов олова и свинца [1].

Поскольку по определению:

$$\mu = e^* r \quad (2)$$

где e^* — эффективный заряд на атоме, а r — длина химической связи, очевидно, что отношение μ/r должно характеризовать полярность хи-

ТАБЛИЦА 1

Дипольные моменты и полярности связей

Элементы	μ, D	p						
	F		Cl		Bг		I	
H	1,91	0,43	1,08	0,18	0,79	0,12	0,38	0,05
Li	6,33	0,84	7,13	0,73	7,27	0,70	7,43	0,65
Na	8,155	0,88	9,00	0,79	9,12	0,79	9,24	0,71
K	8,59	0,82	10,27	0,80	10,63	0,78	10,82	0,74
Rb	8,55	0,78	10,51	0,78	10,86	0,77	11,48	0,75
Cs	7,88	0,70	10,39	0,74	10,82	0,73	11,69	0,73
Ag	6,22	0,65	5,70	0,52	—	—	—	—
Tl	4,23	0,42	4,54	0,38	4,49	0,36	4,61	0,34
C	1,41	0,22	1,46	0,17	1,38	0,13	1,19	0,12
P	0,77	0,10	0,81	0,08	0,36	0,03	0	0
	O		S		Se		Te	
Sn	4,32	0,49	3,18	0,30	2,82	0,25	2,19	0,18
Pb	4,64	0,50	3,59	0,33	3,28	0,28	2,73	0,22

мической связи (p). В табл. 1 наряду с μ приведены и отношения $p = \mu/4,8r$.

Второй член правой части уравнения (1) соответствует ориентационной части общей поляризации и обычно обозначается P_o . При помещении молекулы в электрическое поле наряду с ее ориентацией происходит и деформация, растяжение полярных атомов в направлении поля. Эта часть поляризации носит название атомной поляризации P_a . Деформация электронного облака молекулы обозначается P_e . Следовательно, общая поляризация состоит из P_o , P_a и P_e . В твердых телах, где $P_o \approx 0$, получаем $P_m = P_a + P_e$. Для неполярных веществ, очевидно, $P_a = 0$ и $P_m = P_e$. Отсюда следует, что сопоставление экспериментальных значений P_a и P_e или P_m и P_e может дать качественную информацию о полярности связи.

Несмотря на качественную справедливость таких сопоставлений, найти точную зависимость поляризации от электронной структуры вещества удалось только в рамках спектроскопического подхода (см. [2, 3]), установившего связь поляризуемости совершающего колебания атома с его эффективным зарядом (e^*). На этой основе авторы работ [4—6] определили заряды на атомах в галогенидах элементов IV группы периодической системы.

Другое направление работ по нахождению полярности связей спектроскопическим методом основано на измерении интенсивности полос ИК-поглощения молекул для определения e^* как производной дипольного момента по длине связи. История вопроса и результаты определения эффективных зарядов в гидридах элементов IV группы даны в работе [7].

Однако следует заметить, что и спектроскопические величины зарядов атомов являются приближенными из-за исчезнова ряда факторов, а именно ангармоничности и изменения перекрывания орбиталей в процессе колебаний, а в случае молекул — и вследствие индуктивного влияния заместителей, но главное — из-за сложности самого понятия «дипольный момент».

Не останавливаясь на истории развития теоретических взглядов на природу дипольного момента, укажем лишь на работу Брамера и Карплэса [8], в которой дано квантовомеханическое обоснование известной формулы Риттнера, согласно которой

$$\mu \approx er \left(1 - \frac{\alpha_A + \alpha_B}{r^3} + \frac{4\alpha_A \alpha_B}{r^6} \right) \quad (3)$$

где α_A и α_B — поляризуемости ионов А и В.

Последним теоретическим исследованием дипольных моментов ионных молекул является работа [9], авторы которой учли не только эффективные заряды и поляризуемости атомов, но и моменты перекрыва-

ТАБЛИЦА 2

Заряды атомов в молекулах щелочных галогенидов

A	B			
	F	Cl	Br	I
Li	0,87	0,82	(0,79)	(0,76)
Na	0,89	0,86	0,84	0,81
K	0,93	0,91	(0,89)	(0,86)
Rb	0,94	0,92	(0,90)	(0,87)
Cs	0,99	0,96	(0,94)	(0,91)

ния орбителей и отталкивания электронных оболочек. Экспериментальные значения e^* , определенные в работе [9], приведены в табл. 2; там же (в скобках) даны экстраполяционные величины зарядов на атомах.

Соотношение между полярностью связи (стр. 1202) и e^* [9] выражается формулой:

$$e^* \approx p \left(1 - \frac{\alpha_A + \alpha_B}{r^3} \right)^{-1} \quad (4)$$

Отсюда ясно, что заниженное по сравнению с фторидами других щелочных металлов значение p в CsF (см. табл. 1) обусловлено большой поляризируемостью иона цезия.

Что касается дипольных моментов ковалентных связей, то еще Малликен [10] методом теории МО ЛКАО установил, что дипольный момент состоит из трех членов: ионного момента, $\pm e^* r$; ковалентного члена, $\mp 4eabS$, где a, b — весовые множители атомных волновых функций и S — интеграл перекрывания; и момента изолированной электронной пары, $\pm \mu_s$.

Следующий крупный шаг в теории дипольных моментов сделал Коулсон [11], который, анализируя распределение зарядов в связи С—Н методом МО, пришел к выводу, что в случае гибридных орбиталей помимо трех малликовских членов необходимо еще учитывать момент гибридизации.

Таким образом, вычисление ионности связей на основании измерения дипольных моментов можно проводить только при условии, что остальные компоненты момента связи будут определены эмпирически или теоретически. Поэтому в дальнейшем наряду с накоплением новых экспериментальных данных основное внимание уделялось именно этим вопросам [12—18].

III. ИОННОСТЬ СВЯЗИ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Поскольку в общем случае определять простейшим способом — по уравнению (2) — заряды на атомах нельзя, Полинг предложил установить зависимость ионности связи¹ от электрохимических свойств составляющих ее атомов и в дальнейшем определять заряды прямо из этих характеристик атомов.

В качестве такого свойства Полинг использовал понятие электроотрицательности (ЭО) атома, т. е. его способности притягивать валентные электроны. Не останавливаясь на истории вопроса (см. об этом в [19—22]), укажем лишь, что ЭО можно определять:

1) из термохимических данных по уравнению:

$$X_A - X_B = E(A-B) - \frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)] \quad (5)$$

где X_A, X_B — ЭО атомов A, B; $E(A-A), E(A-B), E(B-B)$ энергия связей A—A, A—B, B—B;

¹ Ионность связи, по существу, синоним эффективного заряда атома; ионность обычно выражается в процентах от формального заряда, эффективный заряд — в долях заряда электрона.

2) из величин потенциалов ионизации и сродства к электрону:

$$X = \frac{1}{2} (I + A) \quad (6)$$

где I — первый потенциал ионизации, A — сродство к одному электрону атома в валентном состоянии;

3) из ковалентных радиусов (r) и эффективных зарядов ядер атомов (z^*):

$$X = az^*/r^b + c \quad (7)$$

4) из спектроскопических характеристик связей атомов:

$$k = a (X_A X_B / r^2)^b + c \text{ или } \Delta X_{AB} = mv_{AB} + n \quad (8)$$

где k — силовая константа связи, v — характеристическая частота колебаний связи А—Б, a , b , c , и m , n — константы.

Литература по определению и применению ЭО атомов столь велика, что привести ее полностью в журнальной статье невозможно. Поэтому мы дадим сводку лишь основных, главным образом обзорных, работ, а также исследований, проведенных после 1968 г.

Термохимические определения ЭО на основе уравнения Полинга (5) проводились в работах [23—26]; усредненные результаты этих работ приведены в первых строчках табл. 3.

Определение ЭО с помощью уравнения Малликена (6) проводилось в работах [27—39]. Потенциалы ионизации атомов в валентном состоянии нельзя определить экспериментально в тех случаях, когда валентное состояние не совпадает с основным, так как тогда требуется знание энергий промотирования электронов. Поэтому данное направление работ в настоящее время в большинстве случаев носит квантовохимический характер. Именно в этой области возникли представления о зависимости величины ЭО атома от орбитального типа его связей («орбитальные электроотрицательности атомов»).

Определение ЭО из данных ионизационных потенциалов многие авторы рассматривают как физически наиболее обоснованное. Поэтому расхождение в размерностях термохимических и ионизационных ЭО считалось (см. [40]) дефектом концепции электроотрицательности. Однако в работе [37] показано, что использование не первого потенциала ионизации, а среднего значения потенциала для всех внешних электронов (\bar{I}) приводит к уравнению типа

$$X = a(\bar{I})^{1/2} + b \quad (9)$$

где X имеет одинаковую размерность с термохимическим ЭО атомов. Ионизационные ЭО приведены во вторых строчках табл. 3.

Вычисления ЭО атомов на основании значений их радиусов и эффективных зарядов ядер атомов по уравнениям типа (7) также имеют многолетнюю историю и интенсивно продолжаются в настоящее время [41—50]. Усредненные по этим работам значения ЭО приведены в третьих строчках табл. 3.

Спектроскопические определения ЭО основываются либо на использовании силовых постоянных связей [51, 52], либо частот колебаний в ультрафиолетовой [53—59], инфракрасной [60—64], радиоволновой [65—67] областях спектра, либо химических сдвигов в мессбауэровских спектрах [68, 69]. Усредненные по данным оптической спектроскопии величины ЭО атомов приведены в четвертых строчках табл. 3.

Как видно из табл. 3, результаты расчетов ЭО разными методами согласуются очень хорошо, что позволяет построить некую универсальную систему ЭО элементов. Такая система для атомов в разных валентных состояниях приведена в табл. 4.

Полинг на основании сравнения дипольных моментов и ЭО атомов установил следующую зависимость [23]:

$$i = 1 - e^{-a\Delta X^2} \quad (10)$$

Электропотенциальности атомов в молекулах, определенные разными методами

Период	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	16	26	36	46	56	66	76
	Li	Be							B	C	N	O	F		
II	1,0	1,5							2,0	2,6	3,0	3,5	4,0		
	0,9 ₅	1,4							1,9	2,4	2,8	3,3 ₅	3,9 ₅		
	0,9	1,4 ₆							1,9	2,4 ₆	3,0	3,4 ₅	4,0		
	0,9 ₅	1,4 ₆							1,9	2,5 ₆	3,0	3,4 ₆	3,9 ₆		
III	Na	Mg							Al	Si	P	S	Cl		
	0,9	1,3							1,6	1,8	2,1	2,6	3,4		
	0,9	1,2							1,6	2,0	2,2	2,5	2,9		
	0,9	1,2							1,7	2,0	2,6	2,5	2,9		
IV	K	Ca	Sc	Ti	V (III)	Cr (III)	Mn (III)	Fe (III)	Co (III)	Ni (III)	Cu	Zn	Ge	As	Se
	0,8	1,0	1,3	1,5	1,7	1,9	1,7	1,9	2,0	2,0	1,9	1,7	1,9	2,0	2,5
	0,8 ₅	1,1	1,3	1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	1,9	1,6	1,5 ₅	2,1 ₅	2,2	2,4
	0,8	1,0	1,3	1,5	1,5	1,7	1,7	1,8	2,0	2,1	1,8	1,8	2,0 ₅	2,2	2,7
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb (III)	Mo (IV)	Tc (IV)	Ru	Pd	Ag	Cd	In	Sb (III)	Te	I
	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	2,0	1,9	2,2	2,2	1,7	1,7	1,8	1,8	2,1	2,6
	0,8	1,0	1,2	1,4	1,3	1,7	1,6	1,8	1,8	1,4	1,4	1,6	2,0	2,2	2,6
	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6 ₅	1,7	1,7	1,8	2,0	2,1	1,7	1,8	1,9	2,0	2,4
VI	Cs	Ba	La	Hf	Ta (III)	W (IV)	Re (IV)	Os	Ir	Pt	Hg	Tl (III)	Pb (II)	Bi (III)	At
	0,7 ₆	0,9	1,1	1,3	1,5	2,0	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	2,0	1,9	2,0	2,2
	0,7	0,9 ₅	1,2	1,4	1,4	1,7	1,6	1,9 ₅	2,1	2,1	1,6	1,5	1,9	1,8	2,4 ₆
	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,8	2,0	2,1	2,2	2,0	2,0	1,9	2,0	2,3

ТАБЛИЦА 4

Система электроотрицательностей атомов в молекулах *

Период	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	16	26	36	46	56	66	76		
II	Li 0,9 ₅	Be 1,5							B 1,9	C 2,5	N 3,0	O 3,5 ₆	F 4,0				
III	Na 0,9	Mg 1,2							A1 1,5	Si 1,9	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0				
IV	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,6	V (II) 1,5 (III) 1,7 (V) 2,0	Cr (II) 1,6 (III) 1,8 (VI) 2,2	Mn (II) 1,5 (III) 1,8 (IV) 2,0 (VII) 2,3	Fe (II) 1,8 (III) 1,9 (IV) —	Co 1,8 2,0 3,1 3,4	Ni 1,9 2,0 2,0	Cu (I) 1,8 (II) 2,1	Zn 1,6	Ga 1,7	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
V	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2 ₅	Zr 1,5	Nb (III) 1,6 (V) 1,9	Mo (IV) 1,8 (VI) 2,2	Tc (IV) 1,9	Ru (II) 2,0 (III) 2,1 (IV) 2,2	Rh 2,0 2,1 —	Pd 2,1 2,2 2,3	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn (II) 1,8 (IV) 2,0	Sb (III) 1,9 (V) 2,2	Te 2,1	I 2,5
VI	Cs 0,7 ₅	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4	Ta (III) 1,5 (V) 1,8	W (IV) 1,8 (VI) 2,1	Re (IV) 1,9	Os (II) 2,0 (III) 2,1 (IV) 2,3	Ir 2,1 2,2 2,3	Pt 2,1 2,2 2,4	Au (I) 2,0 (II) 2,4	Hg 1,8	Tl (I) 1,4 (III) 1,9	Pb (II) 1,9 (IV) 2,1	Bi (III) 1,9 (V) 2,2	Po 2,0	At 2,2
VII	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1														
Актииниды				Th (IV) 1,3	Pa (IV) 1,3 (V) 1,5	U (IV) 1,4 (V) 1,6 (VI) 1,8											

* $X_M = 2,1$.

где a — константа, значение которой, определенное после уточнения дипольного момента HF, равно 0,18. Анализ уравнения (10) и подтверждение его справедливости независимыми методами рассмотрены в книге [19].

Недавно Незеркот [70] сделал следующий шаг в направлении формального развития уравнения (10). Он предложил выражать зависимость i не от ΔX , а от нормированной разницы ЭО атомов:

$$i = 1 - e^{-a\bar{X}^2}, \quad (11)$$

где $\Delta\bar{X} = \Delta X / (X_A X_B)^{1/2}$.

Успешное решение задачи нахождения i по ΔX , (используя дипольные моменты молекул HHal) позволило решать и обратную задачу — по ЭО и i находить значения μ , например для органических молекул [71].

IV. ПОЛЯРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ; ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ БОРНА И СЦИГЕТИ

Развитие теории поляризации ионных кристаллов началось с известного уравнения Борна и Гепперт — Майер, в котором диэлектрическая проницаемость связана с собственной частотой поперечных колебаний решетки:

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi(z\epsilon)^2}{\omega_t^2 \bar{M} V} \quad (12)$$

Здесь ω_t — частота поперечных колебаний решетки, V — объем, приходящийся на одну частицу, \bar{M} — приведенная масса колеблющейся частицы, n — показатель преломления, z — валентность иона.

Сопоставление экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных по формуле Борна значений ϵ показало, что в большинстве случаев вычисленные ϵ оказались меньше опытных величин. Причиной расхождения теории с опытом является сделанное в теории предположение о кулоновском характере взаимодействия ионов и аддитивности P_a и P_e . В действительности электронные оболочки ионов в кристаллах деформируются и перекрываются в процессе колебаний решетки, в результате чего атомная и электронная компоненты поляризации уже не являются независимыми аддитивными величинами.

Сцигети [72] показал, что деформация электронного облака ионов за счет поперечных колебаний решетки увеличивает атомную поляризацию. Учитывая также, что напряженность поля E в диэлектрике меньше внешнего поля из-за поляризации образца, Сцигети получил следующее уравнение:

$$\epsilon = n^2 + \frac{4\pi(z\epsilon)^2}{\omega_t^2 \bar{M} V} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (13)$$

Уравнение Сцигети отличается от формулы Борна сомножителем $[(n^2 + 2)/3]^2$, который учитывает вклад электронной поляризации в атомную. Этот член играет тем большую роль, чем выше показатель преломления, т. е. чем больше ковалентность связи; именно в этих случаях предположение Борна о недеформированных изолированных ионах выполняется хуже всего.

Сопоставление с опытом результатов расчетов по уравнению (13) показало, что рассчитанные значения ϵ всегда больше экспериментально измеренных. Это привело Сцигети к мысли изменить формальный заряд иона z на некоторую величину s , характеризующую отклонение фактического заряда e^* от теоретического значения. Легко видеть, что по физическому смыслу параметр s является эффективным зарядом атома: $s = e^*$. Учитывая, что $\omega_t = 2\pi\nu_t$, где ν_t — экспериментально определяемая линейная частота поперечных колебаний решетки, Сцигети получил, что

$$e^* = \frac{3\nu_t \epsilon}{ze(n^2 + 2)} [\pi(\epsilon - n^2) \bar{M} V]^{1/2} \quad (14)$$

где e^* — эффективный заряд атома, который отражает ионность связи в кристалле.

Таким образом, уравнение Сцигети на основе таких характеристик кристалла, как его молекулярная масса, объем, частота колебаний атомов, диэлектрическая проницаемость и показатель преломления, позволяет определять отклонение характера связи от чисто ионного состояния.

Первоначально по уравнению Сцигети рассчитывали эффективные заряды атомов только для простых кубических кристаллов, однако со временем стали изучать все более сложные кристаллические соединения, как изотропные, так и анизотропные. Развитие метода Сцигети связано с усовершенствованием измерительной техники и с уточнением методики расчета оптических характеристик анизогропных кристаллов.

Большинство анизотропных кристаллов характеризуется столь сложными ИК-спектрами, что выбор значений частот поперечных и продольных колебаний — v_t и v_{\perp} — для расчетов зарядов представляет специальную задачу. Этот вопрос рассмотрен в работе [73] на примере одноосных кристаллов. Установлено, что обычно некоторые из полос в ИК-спектрах отражения одноосных кристаллов практически не смещаются при переходе от ориентации электрического поля параллельно оси c к перпендикулярной ориентации, т. е. $v_{\parallel} \approx v_{\perp}$. Если при этом выполняется неравенство:

$$|v_{\parallel} - v_{\perp}|_t \text{ или } t \ll (v_t - v_{\perp})_{\parallel \text{ или } \perp} \quad (15)$$

то данным полосам отвечают изотропные осцилляторы, так как внутреннее поле в этом случае аналогично полю кубических кристаллов. При этом показано [73], что максимальная напряженность изотропного поля наблюдается для наиболее высокочастотных колебаний, удовлетворяющих неравенству (15).

Результаты экспериментальных исследований кристаллических соединений методом Сцигети представлены в табл. 5 и 6. Литературные ссылки в табл. 5 и 6 даны, как правило, на последние работы для тех соединений, которые изучали неоднократно, или на такие статьи, в которых имеются наиболее точные физические характеристики кристаллов, хотя сами расчеты эффективных зарядов и не производились.

Данные табл. 5 позволяют сделать ряд выводов. Величины e^* увеличиваются с ростом разницы ЭО атомов А и В, а также при увеличении координационных чисел атомов в кристаллических структурах. Так, переход от α -к β -HgS сопровождается увеличением числа ближайших соседей от 2 до 4, а в случае α - и γ -MnS координационные числа изменяются от 6 до 4. В полном соответствии с постулатом Полинга [23] ионность связи растет по мере повышения координации атомов. Следует вместе с тем отметить, что различие в ионности связи аналогичных соединений элементов подгрупп а и б, оказалось существенно меньше, чем можно было бы ожидать на основании сопоставления ЭО атомов в молекулах (табл. 4).

В табл. 6 приведены результаты изучения кристаллических соединений типа A_nB_m методом Сцигети. В тех случаях, когда величины e^* в цитируемых работах были вычислены по уравнению Борна, произведен пересчет по формуле (14). При обработке литературных данных для MnF_2 , Cu_2O , GeS_2 и $GeSe_2$ выбор частот колебаний решетки проводился с учетом уравнения (15).

Данные табл. 6 находятся в согласии с изменениями ЭО атомов, однако для ряда соединений имеются существенные отклонения. Так, очень высокими оказались значения ионности связи в галогенидах Pb, что объяснено в [124] повышенной валентностью свинца в этих соединениях; неожиданно низкими оказались ионности связей в халькогенидах молибдена, что авторы работы [116] объяснили образованием в данном случае радикалов S_2 и Se_2 , окислительная способность которых значительно ниже, чем атомов S и Se.

Низкое значение ионности связи для закиси меди по сравнению с окисью (и с расчетом по методу ЭО), по-видимому, указывает на пони-

ТАБЛИЦА 5

Эффективные заряды атомов в кристаллах типа АВ (по Сцигети)

AB	e^*/z	Ссылки	AB	e^*/z	Ссылки	AB	e^*/z	Ссылки
LiH	0,53	[74]	CuO	0,54	[79]	PbO	0,58	[93]
LiF	0,81	[75]	BeO	0,55	[80]	PbS	0,36	[83]
LiCl	0,78	[75]	MgO	0,59	[79]	PbSe	0,35	[79]
LiBr	0,74	[75]	MgS	(0,62) **	[79]	PbTe	0,28	[79]
LiI	0,54	[75]	CaO	0,61	[81]	MnO	0,55	[79]
NaF	0,83	[75]	CaS	0,52	[79]	α -MnS	0,44	[94]
NaCl	0,77	[75]	SrO	0,61	[81]	γ -MnS	0,35	[94]
NaBr	0,75	[75]	SrS	0,53	[79]	MnSe	0,42	[94]
NaI	0,74	[75]	BaO	0,74	[81]	MnTe	0,33	[94]
KF	0,92	[75]	BaS	0,55	[79]	FeO	0,46	[79]
KCl	0,81	[75]	ZnO	0,60	[82]	CoO	0,44	[79]
KBr	0,77	[75]	ZnS	0,44	[82]	NiO	0,41	[79]
KI	0,75	[75]	ZnSe	0,40	[82]	BN	0,30	[95]
RbF *	0,97	[75]	ZnTe	0,39	[82]	BP	0,25	[96]
RbCl	0,84	[75]	CdO	0,59	[83]	AlN	0,41	[83]
RbBr	0,80	[75]	CdS	0,45	[82]	AlP	0,26	[83]
RbI	0,77	[75]	CdSe	0,42	[82]	AlAs	0,21	[83]
CsF *	0,96	[75]	CdTe	0,38	[82]	AlSb	0,16	[83]
CsCl	0,85	[75]	HgO	0,57	[79]	GaN	0,41	[83]
CsBr	0,82	[75]	α -HgS	0,20	[84]	GaP	0,19	[83]
CsI	0,78	[75]	β -HgS	0,28	[85]	GaAs	0,17	[83]
CuCl	0,98	[76]	HgSe	0,27	[86]	GaSb	0,13	[83]
CuBr	0,96	[76]	HgTe	0,26	[87]	InP	0,22	[83]
CuI	0,91	[76]	EuO	0,67	[88]	InAs	0,18	[83]
AgF	0,89	[77]	EuS	0,54	[89]	InSb	0,14	[83]
AgCl	0,71	[77]	EuTe	0,50	[90]	SiC	0,22	[83]
AgBr	0,67	[77]	SnS	0,33	[79]			
AgI	0,61	[77]	SnSe	0,27	[91, 92]			
TlCl	0,88	[77]	SnTe	0,26	[83]			
TlBr	0,84	[77]						
TlI	0,83	[77]						
HgCl	0,70	[78]						

* Заряды атомов пересчитаны по рентгеновским значениям плотностей [97].

** Оценочное значение.

ТАБЛИЦА 6

Ионность связи в кристаллах типа A_nB_m (по Сцигети)

Вещество A_nB_m	e^*/z	Ссылки	A_nB_m	e^*/z	Ссылки	A_nB_m	e^*/z	Ссылки
MgF ₂	0,76	[98, 99]	CoF ₂	0,74	[99]	HfSe ₂	0,45	[116]
CaF ₂	0,84	[100, 101]	CoCl ₂	0,41	[107]	MoS ₂	0,06	[117]
SrF ₂	0,85	[102]	CoBr ₂	0,40	[107]	MoSe ₂	0,04	[118]
SrCl ₂	0,76	[103]	NiF ₂	0,68	[99]	ThO ₂	0,60	[119]
BaF ₂	0,87	[102]	NiCl ₂	0,40	[107]	UO ₂	0,58	[119]
ZnF ₂	0,76	[98, 99]	NiBr ₂	0,35	[107]	CeO ₂	0,48	[120]
CdF ₂	0,83	[104]	NdOF *	0,76	[108]	ScF ₃	0,76	[121]
CdCl ₂	0,72	[104]	Na ₂ S	0,58	[109]	YF ₃	0,76	[108, 121]
CdBr ₂	0,69	[104]	Cu ₂ O	0,29	[110]	LaF ₃	0,74	[108]
CdI ₂	0,67	[104]	TiO ₂	0,60	[111]	AlF ₃	0,60	[121]
HgI ₂	0,38	[105]	TiS ₂	0,39	[112]	GaF ₃	0,60	[121]
EuF ₂	0,84	[106]	TiSe ₂	0,18	[112]	InF ₃	0,61	[121]
PbF ₂	0,95	[104]	SiO ₂	0,60	[111]	Y ₂ O ₃	0,62	[120]
PbCl ₂	0,90	[104]	GeO ₂	0,54	[111]	Y ₂ S ₃	0,40	[122]
PbI ₂	0,75	[104]	GeS ₂	0,18	[113, 114]	La ₂ O ₃	0,62	[108]
MnF ₂	0,81	[99, 101]	GeSe ₂	0,17	[92]	La ₂ S ₃	0,40	[122]
MnCl ₂	0,50	[107]	SnO ₂	0,57	[111]	Al ₂ O ₃	0,59	[111]
MnBr ₂	0,50	[107]	SnS ₂	0,32	[115]	Cr ₂ O ₃	0,46	[111]
FeF ₃	0,68	[98]	SnSe ₂	0,25	[115]	As ₂ S ₃	0,20	[123]
FeCl ₂	0,42	[107]	ZrS ₂	0,44	[116]	As ₂ Se ₃	0,14	[123]
FeBr ₂	0,41	[107]	HfS ₂	0,50	[116]			

* Поскольку атомы O и F имеют близкие размеры и массы, это соединение близко к типу AB₂.

ТАБЛИЦА 7

Эффективные заряды атомов в кислородных соединениях

M_nAO_m	$e^*/z (M)$	$e^*/z (\text{\AA})$	$e^*/z (O)$	M_nAO_m	$e^*/z (M)$	$e^*/z (\text{\AA})$	$e^*/z (O)$
NaNO_3	0,92	0,04	0,18	SrTiO_3	0,80	0,71	0,75
RbClO_3	0,90	0,16	0,28	BaTiO_3	0,82	0,64	0,70
MgCO_3	0,67	0,11	0,26	PbTiO_3	0,85	0,53	0,62
NdAlO_3	0,84	0,40	0,62	LiNbO_3	0,77	0,62	0,64
Be_2SiO_4	0,65	0,46	0,55	LiTaO_3	0,79	0,67	0,69
Mg_2SiO_4	0,73	0,42	0,58	CaMoO_4	0,80	0,42	0,52
ZrSiO_4	0,83	0,38	0,60	CaWO_4	0,82	0,47	0,56

жение эффективной валентности меди в закиси. К вопросу об эффективных валентностях мы еще вернемся; здесь же только заметим, что в Cu_2O по данным рентгеноструктурного анализа [125], обнаружена связь $\text{Cu}-\text{Cu}$.

Методом Сцигети изучались не только бинарные соединения, но и двойные соли и комплексные соединения. Во всех изученных случаях оказалось, что ионность связи во внешней сфере комплексных соединений выше, чем в соответствующих бинарных веществах.

Анализ ИК-спектров двойных окислов и комплексных соединений позволяет использовать уравнение Сцигети для определения эффективных зарядов не только на комплексных ионах, но и во внутренней сфере этих комплексов. В табл. 7 приведены результаты исследований эффективных зарядов атомов в комплексных соединениях по данным работ [111, 126, 127].

Если сопоставить данные табл. 5, 6 и 7, то можно видеть, что в соединении типа $M_n\text{EO}_m$ ионность связи $M-\text{O}$ больше, а связи $\text{E}-\text{O}$ меньше, чем в соответствующих бинарных окислах M и E . Такая своеобразная компенсационная зависимость в отношении различных свойств комплексных соединений встречается постоянно [128]. Методом Сцигети показано, что аналогичная зависимость имеется и для случая твердых растворов бинарных соединений, например, в смешанных щелочных галогенидах [129].

При уменьшении концентрации KCl в твердом растворе $\text{KCl}-\text{KBg}$ частота колебаний и объем кристаллической ячейки будут меняться монотонно от значений, характерных для KCl , до характеристик чистого KBg ; аналогично меняется и значение приведенной массы M . Кроме того, особенность уравнения Сцигети такова, что справедливо соотношение:

$$v_t \sqrt{\bar{M}V} = \text{const} \quad (16)$$

Это вытекает из теории гармонического осциллятора и расчета силовой константы по кулоновскому закону. Поэтому изменения в приведенной массе (или мольном объеме) компенсируются изменением частоты колебания, т. е. для случая малых концентраций KCl в твердом растворе $\text{KCl}-\text{KBg}$ можно поставить в уравнение Сцигети значения v_t , \bar{M} и V для чистого KBg .

Рассматривая характеристики отдельной частицы KCl в сплошной матрице KBg , следует принять, что значение e такого твердого раствора будет такое же, как и у чистого KBg , поскольку диэлектрическая проницаемость по своей физической сути относится к среде, в которой находится данная частица. Что же касается показателя преломления, то его величина зависит от изменения объема частицы KCl в твердом растворе по сравнению со свободным состоянием.

Не останавливаясь на подробностях расчета оптической диэлектрической константы (см. [129]), перейдем к изложению результатов применения метода Сцигети для определения эффективных зарядов атомов в смешанных кристаллах. В табл. 8 представлены значения ионности,

ТАБЛИЦА 8

Эффективные заряды атомов в чистых и смешанных кристаллах $M\text{Hal}$

M	Исходное вещество $M\text{Cl}$	Твердый раствор $M\text{Cl} - M\text{Br}$	Исходное вещество $M\text{Br}$
Li	0,74	0,83	0,59
Na	0,76	0,85	0,60
K	0,80	0,88	0,67
Rb	0,85	0,89	0,72
Cs	0,86	0,92	0,72
Hal	KHal	$\text{KHal} - \text{RbHal}$	RbHal
F	0,93	0,90	1,00
Cl	0,80	0,76	0,92
Br	0,77	0,72	0,88
I	0,74	0,69	0,86

связи для бесконечно разбавленных твердых растворов; в реальных случаях ситуация будет носить промежуточный характер.

Как видно из табл. 8, различие в ионности связи компонентов твердого раствора при образовании смешанного кристалла усиливается: связь в более ионном кристалле становится еще более ионной, в менее ионном — еще более ковалентной. Противоположно направленные изменения характера химической связи компонентов раствора приводят к взаимной компенсации большей части этих изменений, однако во всех случаях интегральный эффект не равен нулю; этим твердые растворы отличаются от механических смесей.

Весьма важно, что противоположно направленные изменения зарядов атомов, входящих в состав компонентов твердого раствора, приводят к пространственному сближению атомов, что обусловливает возможность образования стабильного раствора. Кроме того, компенсационный характер зависимости эффективных зарядов и радиусов атомов в твердом растворе приводит и к компенсации энергий разных химических связей, что термохимически проявляется в малых значениях теплот образования твердых растворов (которые, кстати сказать, никогда не бывают равными просто разности стандартных энергий связей атомов, участвующих в образовании твердого раствора).

Весьма заманчивым представляется изучение изменения характера химической связи в кристаллах при изменении термодинамических условий, поскольку все компоненты уравнения Сцигети поддаются экспериментальному определению. Однако до сих пор не достигнуто полной уверенности даже в знаке изменения заряда на атоме при изменении объема кристалла. В самом деле, увеличение объема кристалла при нагревании должно было бы приводить к уменьшению перекрывания атомных орбиталей (и, следовательно, к увеличению зарядов на атомах), но поскольку это увеличение объема происходит за счет увеличения амплитуды колебания атомов, то при этом должно увеличиваться перекрывание электронных орбит. Таким образом, суммарное изменение характера химической связи при нагревании кристалла должно быть небольшим и, вообще говоря, может быть любого знака [100, 130—132].

V. ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

Проблема определения эффективного заряда атомов в молекуле или в кристалле сводится к выделению той доли пространства в кристалле или молекуле, в котором производится вычисление или измерение электронной плотности атомов. Критерием разделения пространства на атомные области могут служить минимумы на кривых или поверхностях распределения электронной плотности (см. [133—135]). Сопоставление эффективных зарядов, т. е. разности формального и реального чисел электронов в области данного атома, определенных рентгеновским ме-

тодом, с независимыми определениями e^* дает хорошее согласие [21, 135].

Малликс и сотр. [136—138] разработали квантовохимический подход к определению электронной плотности химической связи; расчет методом Хартри—Фока электронной плотности изолированных атомов и соответствующих соединений, в состав которых входят эти атомы, позволяет путем сопоставления выявить тонкие особенности химической связи. Существенно, что изменения в распределении электронной плотности при образовании ковалентных молекул не превышают 10% по сравнению с изолированными атомами [139], а величина переноса заряда (с атома металла на неметалл) в случае полярных молекул коррелирует с разностью электроотрицательностей этих атомов [140].

Проблема теоретического расчета эффективных зарядов атомов в кристаллах подробно рассмотрена во множестве монографий по квантовой химии, и даже простое перечисление этих работ заняло бы много места. Поэтому мы ограничимся лишь ссылками на основные обзоры в этой области, в которых либо изложены оригинальные подходы, либо подведены итоги соответствующих исследований, главным образом, по литературным данным. Прежде всего, это классические книги Полинга [23], Коулсона [141] и Слэтера [142], а также работы [41, 135, 143—148].

Самый важный результат многочисленных теоретических исследований состоит в том, что несмотря на все оговорки и ограничения понятие «эффективный заряд атома в кристалле» играет важную роль в структурной химии и позволяет не только объяснять многие физико-химические свойства кристаллов, но и предсказывать новые свойства.

В данном обзоре мы рассмотрим лишь те работы, в которых проблема эффективных зарядов атомов в кристаллах изучалась с точки зрения диэлектрических методов и концепции ЭО, основанной на этом подходе.

Впервые количественную оценку зарядов атомов в кристаллах по данным для соответствующих молекул предложил Полинг (см. [23]). По Полингу, ковалентность связи в кристаллах будет во столько раз меньше, чем в соответствующих молекулах, во сколько раз координационное число (N_c) больше валентности атомов (z):

$$i = 1 - \frac{z}{N_c} e^{-\alpha \Delta X^2} \quad (17)$$

Это правило подтверждено анализом межатомных расстояний в молекулах и кристаллах, сравнением ионности связей в молекулах и кристаллах, при рентгеноспектральном и фотоэлектронном изучении химической связи в кристаллических соединениях.

Правило Полинга, как указывал и сам автор, справедливо, однако, только для соединений катионов типа благородных газов, поскольку атомы элементов подгрупп б могут образовывать большее число связей, чем их валентность. Дополнительные связи в кристаллических соединениях образуются за счет свободных орбиталей атомов металлов и неспаренных электронов атомов неметаллов. Кроме того, изменение N_c при переходе от изолированных молекул к кристаллическому состоянию сопровождается изменением поляризационного взаимодействия ионов; это изменение в случае кристаллов щелочных галогенидов обусловливает, например, от 50 до 80% общей величины e^* [149].

Поэтому для подсчета суммарной электронной плотности на атомах в кристаллах предложено учитывать не только кулоновское, но и ион-дипольное взаимодействие атомов на основании потенциалов ионизации и сродства к электрону для валентного состояния [19, 150]. Сопоставление рассчитанных таким образом степеней ионности связи с экспериментальными значениями показывает удовлетворительное согласие [150].

Оригинальный метод определения ионности связей в молекулах предложил Сандерсон [151, 152]. Он предположил, что ЭО атомов, точ-

ТАБЛИЦА 9

Эффективные заряды атомов в кристаллах, рассчитанные методом выравнивания S

AB	e_A^*	e_B^*	AB	e_A^*	e_B^*
NaF	0,92	0,92	RbF	0,98	0,95
NaCl	0,80	0,82	RbCl	0,85	0,85
NaBr	0,76	0,79	RbBr	0,81	0,82
NaI	0,63	0,68	RbI	0,69	0,71
KF	0,95	0,94	CsF	0,99	0,96
KCl	0,83	0,83	CsCl	0,87	0,86
KBr	0,79	0,80	CsBr	0,83	0,83
KI	0,66	0,69	CsI	0,71	0,72

нее пропорциональные им величины, «отношения стабильности» S

$$S = N/qr^3 \quad (18)$$

где N — атомный номер элемента, r — ковалентный радиус и q — константа, при образовании молекулы будут выравниваться. Отсюда следует, что отношение стабильности атома в молекуле AB равно:

$$S_{AB} = (S_A S_B)^{1/2} \quad (19)$$

Зная набор ковалентных и ионных S , можно вычислить степень ионности связи по уравнению:

$$i = (S_{AB} - S_A)/(S_{A+} - S_A) \quad (20)$$

Сравнение степеней ионности, рассчитанных по методам Сандерсена и Полинга, показывает среднестатистическое расхождение $\sim 10\%$.

Метод Сандерсена в отношении расчета ионности связи молекуллярных соединений сложного состава развит в работах [41, 153, 154]. Квантовохимический аспект метода Сандерсена разрабатывался многими авторами, итоги этих исследований подведены в статье [155].

Недавно предложен вариант метода Сандерсена, пригодный для расчета ионности связи в координационных кристаллах [156]. Суть этого приема состоит в расчете S атомов A или B в кристаллах AB по уравнению:

$$\bar{S}_A = (S_A \cdot S_B^\alpha)^{1/(\alpha+1)} \text{ или } \bar{S}_B = (S_B \cdot S_A^\alpha)^{1/(\alpha+1)} \quad (21)$$

где α — приведенная константа Маделунга.

Далее \bar{S}_A , \bar{S}_B сопоставляются со значениями S тех же атомов в чисто ионных и в чисто ковалентных связях в кристаллическом состоянии с помощью уравнений типа (20), поскольку эффективные заряды для катиона A и для аниона B в кристалле AB должны быть равны друг другу.

В табл. 9 приведены для примера результаты расчета эффективных зарядов атомов в щелочных галогенидах (см. [156]). Совпадение этих данных с независимо определенными эффективными зарядами атомов также достаточно хорошее, что говорит о правильности метода расчета и объективности самих величин эффективных зарядов.

Однако такое положение имеет место только в случае идеальных кристаллических структур, типа ZnS, NaCl, CsCl и т. д., в которых величина координационного числа (к. ч.) точно известна. Если же координационный полиэдр искажен, причем расстояние от центра до разных углов в нем различается весьма заметно, то встает вопрос, каким значением к. ч. надо пользоваться при вычислении ионности связи. На трудности в выборе значения к. ч. для подсчета ионности связи в кристаллах с неправильными координационными полиэдрами указывалось в литературе [108, 157].

Выход из этого положения может быть двояким: либо теоретический подсчет эффективных к. ч., учитывающих неравнозначность связей центрального атома с разными лигандами [158—163], либо эмпирический

учет реальной координации атомов в кристалле. В качестве последнего способа нами [164] была использована энергия сублимации кристалла (ΔH_s), поскольку именно она отличает молекулярное соединение от кристаллического. Использование энергии сублимации позволяет перейти от величин ЭО атомов для молекул к значениям ЭО атомов для кристаллов (X^*). Для этого известное уравнение Полинга $\Delta X_{AB} = 0,208 \cdot [\Delta E(AB)]^{1/2}$ преобразуется к виду:

$$\Delta X_{AB}^* = 0,208 [\Delta E(AB) + \Delta H_s]^{1/2} \quad (22)$$

Комбинация этого уравнения с формулой (5) дает следующее выражение:

$$\Delta X = \Delta X_{AB}^* - \Delta X_{AB} = 0,208 \{ [\Delta E(AB) + \Delta H_s]^{1/2} - [\Delta E(AB)^{1/2}] \} \quad (23)$$

которое позволяет вычислить разницу в электроотрицательностях атомов для молекулярного и кристаллического состояний, откуда можно рассчитать значение ЭО атома для кристаллического состояния, если решить вопрос, какой из партнеров связи А—В обусловил изменение ЭО при переходе от молекулярного к кристаллическому состоянию. Поскольку теплоты сублимации элементов, играющих роль анионов, существенно меньше, чем металлов, ясно, что влияние ΔH_s должно главным образом оказаться на ЭО катиона. Результаты таких вычислений термохимических значений ЭО атомов в кристаллах приведены в [164].

Величины ЭО атомов в кристаллах могут быть вычислены и из работы выхода электронов (Φ). Автор работы [165] предположил, что ЭО атомов металлов в кристаллическом состоянии можно вычислить по уравнению:

$$X^* = 0,355\Phi \quad (24)$$

Позднее [166] в уравнении (24) коэффициент был заменен на 0,318 и вычислены ЭО атомов почти всех металлов в кристаллическом состоянии. Оказалось, что $\text{ЭO}_{\text{мет}} < \text{ЭO}_{\text{мол}}$, что объясняется большим экранированием заряда ядра атомов в твердом теле по сравнению с атомом в молекуле.

Наиболее близкие к термохимическим значениям ЭО атомов в кристаллическом состоянии получаются при расчетах по формуле:

$$X^* = 0,4\Phi - 0,5 \quad (25)$$

Значения работы выхода электрона из чистых металлов, скорректированные по теплотам образования интерметаллических соединений, использованы в работах [167—172] для интерпретации структуры и свойств металлических фаз.

Если воспользоваться методами расчета значений ЭО атомов в кристаллах исходя из геометрических соображений, то в уравнениях типа (7) вместо обычного ковалентного радиуса нужно использовать ковалентный радиус того же атома для кристаллического состояния и учесть также кратность химических связей в координационных кристаллах (см. [164]). Описан также расчет ЭО атомов в кристаллах, близкий к методу Сандерсена, но основанный на статистике Ферми; результаты этих расчетов хорошо согласуются с независимыми определениями ЭО соответствующих атомов [173]. Оптическое определение ЭО атомов в кристаллах описано в работах [56, 58, 59].

В табл. 10 дана усредненная по результатам разных методов система ЭО атомов в кристаллах.

Если построить график зависимости эффективных зарядов атомов в кристаллических соединениях (табл. 5 и 6) от разности ЭО соответствующих атомов (рис. 1), то по проведенной методом наименьших квадратов кривой можно найти функцию $i_{kp}(\Delta X)$, которая позволяет проводить оценочные определения эффективных зарядов атомов в кристаллах. В табл. 11 приведены численные значения ионностей связей в молекулах (по формуле (10)) и кристаллах в зависимости от ΔX .

ТАБЛИЦА 10

Система электроотрицательностей атомов в кристаллах

Период	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a			16	26	36	46	56	66	76
II	Li 0,6	Be 1,1									B 1,7		C 2,4		N 2,8	O 3,2	F 3,9
III	Na 0,5	Mg 0,9									Al 1,4		Si 1,6		P 2,0	S 2,4	Cl 3,2
IV	K 0,4 ₅	Ca 0,7	Sc 1,0	Ti 1,2	V (II) 1,2 (III) 1,5	Cr (II) 1,2 (III) 1,4 (IV) 1,6	Mn (II) 1,2 (III) 1,3 (IV) 1,5	Fe (II) 1,2 (III) 1,4	Co 1,2	Ni 1,2	Cu (I) 1,0	Zn 1,2	Ga 1,4	Ge 1,7	As 1,8	Se 2,3	Br 3,0
V	Rb 0,4	Sr 0,6 ₅	Y 0,9	Zr 1,1	Nb (III) 1,2 (V) 1,5	Mo (III) 1,2 (IV) 1,4	Tc (IV) 1,4	Ru (II) 1,3 (IV) 1,5	Rh 1,4 1,6	Pd 1,4 1,6	Ag 1,0	Cd 1,1	In 1,4	Sn (II) 1,4 (IV) 1,7	Sb (III) 1,5 (V) 2,0	Te 2,2	I 2,8
VI	Cs 0,3 ₅	Ba 0,6	La * 0,9	Hf 1,1	Ta (III) 1,1 (IV) 1,5	W (III) 1,2 (IV) 1,4	Re (IV) 1,5	Os (II) 1,3 (IV) 1,6	Ir 1,4 1,6	Pt 1,5 1,7	Au (I) 1,1 (III) 1,7	Hg 1,3	Tl (I) 1,1 (III) 1,5	Pb (II) 1,3 (IV) 1,8	Bi (III) 1,4 (V) 2,0	Po 2,0	At 2,4
VII	Fr 0,3	Ra 0,5 ₅	Ac 0,8														
	Актиноиды			Th (IV) 0,9	Pa (IV) 0,9 (V) 1,3	U (IV) 1,0 (V) 1,4 (VI) 1,7											

* $x_{Ln\text{ (II)}} = 0,8$; $x_{Ln\text{ (IV)}} = 1,0$.

ТАБЛИЦА 11

Зависимость ионности связей (%) от разности ЭО атомов

ΔX	$i_{\text{мол}}$	$i_{\text{кр}}$									
0,1	1	4	1,0	20	36	2,0	51	64	3,0	80	85
0,2	2	8	1,2	26	42	2,2	58	69	3,2	84	88
0,4	5	16	1,4	32	48	2,4	64	73	3,4	88	91
0,6	9	23	1,6	38	54	2,6	70	77	3,6	91	94
0,8	14	29	1,8	44	59	2,8	75	81	3,8	93	97

Расхождение экспериментальных и расчетных (табл. 10 и 11) значений эффективных зарядов атомов в среднем составляет $\pm 0,05$ е или 10% от абсолютной величины e^* . Исключение составляют некоторые соединения элементов подгруппы б, например, Cu, Ag, Tl.

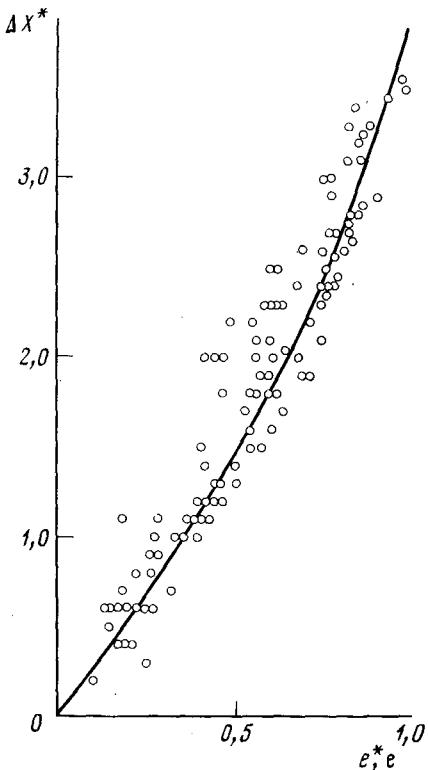


Рис. 1. Зависимость эффективных зарядов атомов по Сцигети от разности электроотрицательностей атомов в кристаллах

Вопрос о причинах такого исключения недавно рассмотрен на примере соединений типа АВ [174]. Широко распространенное мнение, что для соединений металлов подгруппы б характерны более ковалентные связи, чем для соединений соответствующих аналогов в подгруппах а основано на особенностях геометрической структуры, существенно различных величинах энергий атомизации и температур плавления, растворимости соответствующих солей в воде и других физико-химических свойствах. Вместе с тем определенные по уравнению (14) эффективные заряды атомов для галогенидов Cu, Ag, Tl и Pb выше, чем для их аналогов из подгруппы а. На первых этапах развития метода Сцигети это обстоятельство даже породило сомнения в правомочности самого подхода. Однако впоследствии было обращено внимание на следующее обстоятельство.

Если трактовать валентность в классическом понимании как число электронов, отдаенных данным атомом на образование химических связей, то можно ли считать Cu в CuCl одновалентным, а Pb в PbBr_2 — двухвалентными элементами? В самом деле, энергия атомизации одновалентных металлов подгруппы а K, Rb и Cs равны 21,3, 19,3 и 18,2 ккал/моль соответственно, тогда как их аналоги в подгруппе б — Cu, Ag и Au имеют энергии 80,7, 68,1 и 88,2 ккал/моль соответственно [175]. Эта разница обусловлена дополнительными связями металла — металла, которые образуют атомы элементов подгруппы меди в твердом теле. По мнению Полинга [23], указанные элементы в состоянии чистых металлов имеют эффективные валентности (за счет использования d -электронов предыдущего слоя), равные $v^*=5,6$. Коулсон [141], сравнивая атомы Na и Cu, отмечает, что $3d$ -орбитали соседних атомов Cu перекрываются значительно сильнее, чем $2p$ -орбитали атомов Na. Поэтому в случае меди нельзя считать, что связи образуются исключительно при помощи $4s$ -электронов. Учитывая особенности зонной структуры галогенидов меди и серебра, авторы работ [83] и [176] приняли эффективную валентность Cu и Ag равной 1,5. В уравнении (14) в знаменателе стоит валентность (z), и если разделить экспериментально определенные эффективные заряды в моногалогенидах меди и серебра на 1,5, то это приводит к сближению опытных и расчетных значений ионностей связей в данных соединениях. Следует заметить, что рентгеноспектральное исследование [177] подтвердило теоретические оценки.

Особенно подробно вопрос о повышении формальной валентности за счет участия в химических связях неподеленных электронных пар исследован на примерах дигалогенидов свинца. Как уже упомянуто, Эксе и др. [124] впервые высказали мысль, что $6s^2$ -электроны свинца участвуют в химических связях в соединениях типа PbHal_2 . Исследования электронной структуры дигалогенидов свинца [178—181] подтвердили, что $6s$ -электроны атома Pb взаимодействуют с p -орбиталями атомов галогенов, и только с учетом этого взаимодействия рассчитанная полярность связи совпадает с экспериментально определенной.

Приведенные результаты теоретических и экспериментальных исследований ставят важный вопрос о том, какова реальная валентность атомов в кристаллических соединениях и можно ли при интерпретации физико-химических параметров ограничиваться только формальными величинами валентностей. В качестве одного из возможных путей решения этого вопроса можно предложить сопоставление эффективных зарядов атомов в кристаллах, экспериментально определенных по методу Сцигети и оцененных теоретически, например, методом электроотрицательностей. Сильное расхождение в результатах этих двух подходов будет указывать на необходимость учета дополнительных взаимодействий атомов.

В цитированной выше работе [174] помимо галогенидов Cu, Ag и Tl рассматривались также халькогениды металлов подгруппы цинка и соединения Ga и In с элементами V группы. Средние эффективные валентности металлов I₆—III₆ подгрупп в соединениях типа AB составляют соответственно 1,5; 2,4; 3,1, т. е. увеличиваются за счет участия $(n-1)d$ -электронов по сравнению с формальной валентностью. Простое деление на эти величины значений эффективных зарядов атомов соответствующих элементов в кристаллических соединениях, перечисленных в табл. 5, резко улучшает сходимость результатов опыта с расчетами по методу ЭО.

VI. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ФИЛЛИПСА — ВАН ФЕХТЕНА. ИОННОСТЬ СВЯЗИ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Метод Сцигети дает хорошие результаты при изучении природы химической связи в диэлектриках — ионно-ковалентных кристаллах. По существу, он основан на предположении о полной локализации валентных электронов на атомах-партнерах химической связи и не учитывает

возможности появления даже частично металлического характера у химической связи кристаллического соединения.

Излагаемый в данном разделе подход, напротив, основан на предположении, что все валентные (внешние) электроны атомов в кристаллах делокализованы подобно тому, что имеет место в металлах, и к ним применимы законы электронного газа. В соответствии с теорией Пенна [182]

$$n^2 = 1 + (\hbar v_p / E_g)^2 \quad (26)$$

где E_g — расстояние между центрами валентной зоны и зоны проводимости (рис. 2), v_p — плазменная частота колебаний валентных электронов:

$$v_p = (4\pi e^2 N / mV)^{1/2} \quad (27)$$

Здесь N — число валентных электронов, m — их масса и V — объем формульной единицы кристалла.

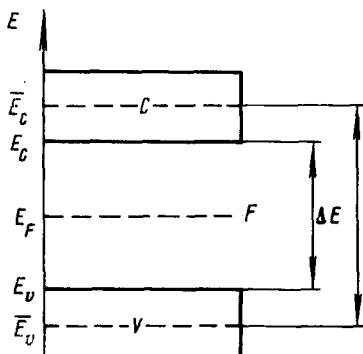


Рис. 2. Схематическое изображение зонной структуры кристаллов по Филлипсу: V и C — валентная зона и зона проводимости, ΔE — ширина запрещенной зоны, E_g — средняя энергия перехода валентных электронов в зону проводимости, F — уровень Ферми

Филлипс [42, 183—188] и Ван Фехтен [186, 187, 189] разработали на основе этих соотношений «диэлектрическую теорию химической связи». Если записать уравнение (28) для таких простых тел, как алмаз и кремний, то для них $\epsilon = n^2$ и $E_g = E_{gc}$, где индекс « c » означает ковалентный кристалл:

$$\epsilon = 1 + (\hbar v_p / E_{gc})^2 \quad (28)$$

Полагая, что соотношение (28) справедливо для всех кристаллов и что величина E_g слагается из ионного (E_{gi}) и ковалентного (E_{gc}) членов, Филлипс пришел к уравнению:

$$E_g^2 = E_{gc}^2 + E_{gi}^2 \quad (29)$$

Следует заметить, что до Филлипса в работах Сюше [190] и Бацанова [191] уже рассчитывалась ширина запрещенной зоны полупроводников по ионным и ковалентным компонентам; однако подход Филлипса лучше обоснован физически, что дало возможность получить фундаментальные результаты.

Поскольку применение уравнений (26) и (28) привело к величинам, хорошо согласующимся с опытом, то появилась возможность на основе соотношения (29) определить E_{gi} . Анализ полученных эмпирических значений E_{gi} позволил установить, что эти характеристики могут быть представлены в виде функции от зарядов и радиусов атомов:

$$E_{gi}(AB) = 1,5 \left(\frac{z_A e^2}{r_A} - \frac{z_B e^2}{r_B} \right) e^{-k_s r} \quad (30)$$

где z_A, z_B — валентности и r_A, r_B — радиусы атомов А и В, $r = 1/2(r_A + r_B)$ и k_s — фактор экранирования Томаса — Ферми. Последний член ($e^{-k_s r}$) означает, что валентные электроны в полупроводниковом кристалле считаются свободными (как в металлах) и потому к ним в полной мере применима статистика Томаса — Ферми.

ТАБЛИЦА 12

Ионность связи (%) в кристаллах типа АВ (по Филлипсу)

A (I)	B (I)			
	F	Cl	Br	I
Li	91	90	90	89
Na	95	94	93	93
K	95	95	95	95
Rb	96	96	96	95
Cs	—	96	96	96
Cu	—	88	88	86
Ag	—	96	93	90
Tl	94	94	94	93
A (II)	B (II)			
	O	S	Se	Te
Be	62	61	61	59
Mg	84	79	79	59
Ca	92	91	90	90
Sr	93	92	92	91
Ba	93	93	94	94
Zn	65	62	62	60
Cd	78	68	68	67
Hg	—	70	5	5
Ge [197]	—	—	68	52
Sn [198]	84	76	72	64
Pb [198]	86	79	76	65
Mn	89	78	68 *	55 *
A (III)	B (III)			
	N	P	As	Sb
B	26	6	3	
Al	44	39	43	43
Ga	45	33	31	26
In	50	42	36	33

Выражение (30) послужило Филлипсу [188] основой для вычисления ЭО атомов по формуле

$$X = 4,0 (z/r) e^{-k_s r} + 0,5 \quad (31)$$

в которой коэффициенты 4,0 и 0,5 подобраны так, чтобы удовлетворить шкале Полинга для элементов С и N. Результаты расчетов по формуле (31) приведены в работах [47, 192, 193].

Согласно Филлипсу, степень ионности связи в кристалле определяется на основе уравнения (29) по формуле:

$$f_i = E_{gt}^2 / E_g^2 \quad (32)$$

Результаты расчетов по этой формуле представлены в табл. 12 и 13.

В работе [194] проведено интересное преобразование уравнений Филлипса. Перенеся единицу в левые части уравнений (26) и (28) и поделив их одно на другое, получаем

$$\frac{n^2 - 1}{\varepsilon - 1} = \frac{E_{gc}^2}{E_g^2} = f_c \quad (33)$$

где $f_c = 1 - f_i$. Отсюда:

$$f_i = \frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon - 1} \quad (34)$$

ТАБЛИЦА 13

Ионность связи (%) в кристаллах типа A_nB_m (по Филлипсу)

AB_2	f_i	AB_2	f_i	A_2B_3	f_i
MgF_2	91	SiO_2	57	Al_2O_3	80
CaF_2	97	Ge^4O_2	51	Cr_2O_3	78
SrF_2	97	Ge^6O_2	73	Fe_2O_3	68
BaF_2	97	SnO_2	75*	As_2S_3	29*
ZnF_2	89	SnS_2	49*	As_2Se_3	28*
CdF_2	93	$SnSe_2$	44*		
$CdCl_2$	66*	TiO_2	94*		
$CdBr_2$	68*	TiS_2	84*		
CdI_2	68*	$TiSe_2$	69*		
PbF_2	94	ZrS_2	75*		
PbI_2	80	HfS_2	76*		
		$HfSe_2$	81*		

Расчет по уравнению (34) является самым простым способом вычисления ионности связи по Филлипсу.

В первоначальной теории Филлипса — Ван Фехтена значения f_i рассчитывались для кристаллов структурных типов ZnS и $NaCl$ состоящих из sp -элементов. Впоследствии теория была распространена на кристаллы других структурных типов и на d -элементы. Существенный вклад в диэлектрическую теорию сделал Левин [195, 196], который при подсчете числа валентных («плазменных») электронов у элементов подгрупп б учитывал все $(n-1)d$ -электроны, а не только ns - или pr -электроны. Эта интерпретация подобна той, которая использовалась при расчете эффективных зарядов атомов d -элементов по Сцигети. Левин очень убедительно продемонстрировал правомерность своего подхода на примере Cu_2O , где при учете только $4s$ -электрона меди получается $f_i \approx 0$ и лишь при включении в число плазменных электронов всех $3d$ -электронов получается $f_i = 0,56e$.

В табл. 12 и 13 приведены значения ионности связи по Филлипсу, полученные Левиным, а также вычисленные нами по уравнению (34) (последние значения отмечены звездочкой).

Сопоставление данных табл. 12, 13 и табл. 5, 6 показывает, что значения ионности связей, определенные по методам Сцигети и Филлипса, неодинаковы. Физическая причина различий обсуждалась выше, теперь же мы рассмотрим взаимосвязь величин i (метод Полинга — Сцигети) и f_i (метод Филлипса).

Леветц [176] нашел, что $e^*/z \sim E_{gi}/hv_p$. Отсюда, используя уравнение (26), Уэмпл [192] получил выражение:

$$(e^*/z)^2 \sim f_i/(n^2 - 1) \quad (35)$$

Физический смысл этого соотношения вполне понятен, так как заряды по Сцигети тождественны ионности связи по Полингу, а последняя, согласно уравнению (11), определяется энергией, тогда как заряды по Филлипсу зависят от квадрата энергии (ср. также показатели степени величины $(\epsilon - n^2)$ в уравнениях (14) и (34)).

Теория Филлипса — Ван Фехтена была модифицирована в работах ряда ученых. Так, Унгер и Нойман [200] нашли, что

$$f_i = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \pi \frac{E_{as}}{E_{vb}} \right) \quad (36)$$

где E_{as} — энергия антисимметричной и E_{vb} — валентной зон кристалла. Позднее эту же формулу использовал Хюбнер [201, 202] для расчетов ионностей связей в ряде окислов и галогенидов переходных металлов.

Хюбнер рассмотрел также применение метода Филлипса — Ван Фехтена к аморфным материалам. Поскольку по Филлипсу

$$E_{gi} \sim r^{-1}, \quad E_{gc} \sim r^{-5/2} \quad (37)$$

легко видеть, что

$$\begin{aligned} E_{gc}^2(\text{ам}) &= E_{gc}^2(\text{кр}) (\rho_{\text{ам}}/\rho_{\text{кр}})^{1/2}, \\ E_{gi}^2(\text{ам}) &= E_{gi}^2(\text{кр}) (\rho_{\text{ам}}/\rho_{\text{кр}})^{2/3}, \\ v_p^2(\text{ам}) &= v_p^2(\text{кр}) (\rho_{\text{ам}}/\rho_{\text{кр}}) \end{aligned} \quad (38)$$

где $\rho_{\text{ам}}$, $\rho_{\text{кр}}$ — плотности аморфной и кристаллической фаз. Вычисленные по этим формулам диэлектрические постоянные аморфных тел удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Особенно подробно Хюбнер [203] исследовал степень ионности связи в различных формах кристаллов SiO_2 . Он нашел, что показатель преломления двуокиси кремния подчиняется уравнению: $n = 1,04 + 0,19 \rho$, где ρ — плотность различных модификаций SiO_2 . Учитывая, что $v_p \sim \rho$, получаем

$$n = [1 + (n_\alpha^2 - 1) \rho / \rho_\alpha]^{1/2} \quad (39)$$

где индекс α означает α -кварц. Далее Хюбнер получил формулу

$$n^2 = 1 + 1,26 r^2 (1 - f_i) \quad (40)$$

где r — минимальное расстояние Si—O в соответствующей структуре. Отсюда получаются следующие значения f_i : α -кварц 0,57; β -кварц 0,60; α -тридимит 0,59; α -кристобаллит 0,58; β -кристобаллит 0,61; коэсит 0,53; киатит 0,59; стекло 0,65.

В работе [204] предложен новый вариант формулы Филлипса:

$$f_i = V_a^2 / (V_s^2 + V_a^2) \quad (41)$$

где V_a , V_s — антисимметричный и симметричный форм-факторы потенциала кристалла, которые определяются из величин E_g . Сравнение результатов, полученных по уравнению (41), с данными Филлипса показывает их совпадение.

В заключение отметим, что теория Филлипса — Ван Фехтена прочно вошла в арсенал методов физики и квантовой химии твердого тела, и сейчас уже трудно перечислить все работы, где используется или развивается диэлектрическая теория химической связи. В настоящем обзоре отражены лишь основные работы по данному методу изучения химической связи в кристаллах. Дополнительная информация может быть получена из работ [192, 196, 205—207].

* * *

Рассмотрев историю и современное состояние вопроса о применении диэлектрических методов к изучению природы химической связи в химических веществах любого агрегатного состояния, нетрудно убедиться, что получаемая с помощью этого метода информация находится в полном согласии с теорией строения вещества и с результатами независимых методов исследования полярности связи. Относительная простота и быстрота измерений, наряду с универсальностью и низкими требованиями к качеству исследуемых образцов, делает рассмотренный метод весьма привлекательным для химиков.

Если говорить о перспективах, то наиболее интересной является задача изучения изменения природы химической связи при изменении термодинамических условий, особенно в области высоких давлений (вплоть до превращения диэлектрика в металлическое состояние).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lovas F., Tiemann E. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, v. 3, p. 609.
2. Latimer W. Chem. Rev., 1949, v. 44, p. 59.
3. Le Feuvre R., Narayan Rao A. Austral. J. Chem., 1954, v. 7, p. 135.
4. Якишин М. М., Езучевская В. М., Салменкова В. А. Ж. неорг. химии, 1961, т. 6, с. 2425.

5. Thomas T., Orville-Thomas W., Chamberlain J., Gebbie H. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, p. 2710.
6. Май Л. А. Изв. АН Латв. ССР, хим. серия, 1974, № 1, с. 59.
7. Mast G., Decius J. J. Mol. Spectr., 1980, v. 79, p. 158.
8. Brumer P., Karplus M. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3903.
9. Matcha R., King S. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3415, 3420.
10. Mulliken R. J. Chem. Phys., 1935, v. 3, p. 573.
11. Coulson C. Trans. Faraday Soc., 1942, v. 38, p. 433.
12. Bassi A., Burns R. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3233.
13. Фокин А. В., Кабанкин А. С., Ландай М. А., Якутин В. И. Ж. физ. химии, 1977, т. 60, с. 1073.
14. Самвеян С. Х. Оптика и спектр., 1977, т. 42, с. 472.
15. Riley G., Suzuki S., Orville-Thomas W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1978, v. 74, p. 1947.
16. Huzinaga S., Narita S. Isr. J. Chem., 1980, v. 19, p. 242.
17. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980.
18. Sorriso S. Chem. Rev., 1980, v. 80, p. 313.
19. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1962, с. 196.
20. Быков Г. В. В сб.: Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Наука, 1966, с. 235.
21. Бацанов С. С. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 778.
22. Hinze J. Fortschr. chem. Forschung, 1968, B. 9, S. 448.
23. Pauling L. The Nature of the Chemical Bonds. Ithaca: Cornell University Press, 1960, p. 644.
24. Бацанов С. С. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, с. 2479.
25. Sanderson R. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1367.
26. Zmbov K., Wu C., Ihle H. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4603.
27. Pritchard H., Skinner H. Chem. Rev., 1955, v. 55, p. 745.
28. Hinze J., Jaffe H. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 540.
29. Huhee J. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3284; 1966, v. 70, p. 2086.
30. Jolly W., Perry W. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5442.
31. Jolly W., Perry W. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2686.
32. Nethercot A. Phys. Rev. Letters, 1974, v. 33, p. 1088.
33. Chen E., Wentworth W., Ayala J. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2642.
34. Watson R., Bennet L. J. Phys. Chem. Solids, 1978, v. 39, p. 1235.
35. Блок В. Р., Леонидов Н. Б. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 1184.
36. Sen K., Schmidt P., Weiss A. Theoret. Chim. Acta, 1980, v. 58, p. 69.
37. Мартынов А. Н., Бацанов С. С. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 3171.
38. Bartolotti L., Gadre S., Parr R. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2945.
39. Ferreira R., Amorim A. Theoret. Chim. Acta, 1981, v. 58, p. 131.
40. Спиридонов В. П., Татевский В. М. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, с. 1973.
41. Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов, т. 1. Новосибирск: Наука, 1966, с. 385.
42. Phillips J. Phys. Rev. Letters, 1968, v. 20, p. 550.
43. John J., Bloch A. Ibid., 1974, v. 33, p. 1095.
44. Simons G., Zandler M., Talaty E. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7869.
45. Mande C., Deshmukh P., Deshmukh P. J. Phys., 1977, v. B10, p. 2293.
46. Бацанов С. С. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 958.
47. Chelikowsky J., Phillips J. Phys. Rev., 1978, v. B17, p. 2453.
48. Ray N., Samuels L., Parr R. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 3680.
49. Hargittai I., Bliefert C. Z. Naturforsch., 1980, B. 35b, S. 1053.
50. Allen L., Huheey J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 1523.
51. Ferreira R. Notas Firica, 1960, v. 6, p. 337, 367.
52. Szöke S. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1971, v. 68, p. 345.
53. Allen G., Warren K. Mol. Phys., 1971, v. 20, p. 379.
54. Valloton M., Merbach A. Helv. Chim. Acta, 1975, v. 58, p. 2272.
55. Duffy J. Struct. Bond., 1977, v. 32, p. 147.
56. Duffy J. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2930.
57. Bartczki A., Sowinska M. Spectrochim. Acta, 1979, v. A36, p. 739.
58. Duffy J. J. Phys., 1980, v. C13, p. 2979.
59. Bruce A., Duffy J. Thin Solid Films, 1981, v. 77, p. 279.
60. Jones R., Ladd J., Orville-Thomas W. Spectrochim. Acta, 1964, v. 20, p. 1697.
61. Воронков М. Г., Ковалев И. Ф. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, с. 158.
62. Chermos G., Zingaro R. J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, p. 647.
63. Vaska B., Peone J. Chem. Commun., 1971, p. 418.
64. Licht K., Koehler P., Kriegsmann H. Z. anorg. Chem., 1975, B. 415, S. 31.
65. McCoy C., Allred A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, v. 25, p. 1219.
66. Khoo L. Spectrosc. Letters, 1980, v. 13, p. 757.
67. Haasnoot C., de Leeuw F., Altona C. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 2783.
68. Clausen B., Good M. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 817.
69. Huhee J., Watis J. Ibid., 1971, v. 10, p. 1553.
70. Nethercot A. Chem. Phys., 1981, v. 59, p. 297.
71. Быков Г. В. Электронные заряды связей в органических соединениях. М.: Изд. АН СССР, 1960, с. 178.
72. Szigeti B. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, p. 155.

73. Loudon R. *Adv. Phys.*, 1964, v. 13, p. 423.
 74. Brodsky M., Burstein E. *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, v. 28, p. 1655.
 75. Li H. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1976, v. 5, p. 329.
 76. Дуленов Е. В., Бацанов С. С. *Ж. структ. химии*, 1969, т. 10, с. 154.
 77. Bottger G., Geddes A. *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 3735.
 78. Барга Ч., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф. *Физ. тв. тела*, 1978, т. 20, с. 3724.
 79. Дуленов Е. В., Бацанов С. С. *Ж. структ. химии*, 1972, т. 13, с. 347.
 80. Miura M., Murata H., Shiro Y. *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, v. 39, p. 669.
 81. Galtier M., Montaner A., Vidal G. *Ibid.*, 1972, v. 33, p. 2295.
 82. Sakamoto A., Ogawa T. *Ibid.*, 1975, v. 36, p. 583.
 83. Lucovsky G., Martin R. *Phys. Rev.*, 1971, v. B4, p. 1367.
 84. Marquenton Y., Ayralti B., Decamps E., Toudic Y. *Phys. Stat. Solidi*, 1973, B. 60b, S. 809.
 85. Riccius H., Siemsen K. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 4090.
 86. Manabe A., Mitsuishi A. *Solid State Communns*, 1975, v. 16, p. 743.
 87. Baars J., Sorger F. *Ibid.*, 1972, v. 10, p. 875.
 88. Axe J. *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, v. 30, p. 1403.
 89. Guntherodt G. *Phys. Cond. Matter.*, 1974, v. 18, p. 37.
 90. Pidgeon C., Holah G., Dennis R., Webb J. *Proc. Intern. Conf. on Physics of Semiconductors*, Warshawa, 1972, v. 2, p. 1280.
 91. Nikolic P., Mihailovic P., Vujošević S. *Fizika*, 1976, v. 8 (Suppl.), p. 58.
 92. Popovic Z., Nikolic P. *Solid State Communns*, 1978, v. 27, p. 561.
 93. Van den Broek J. *Phillips Res. Repts.*, 1969, v. 24, p. 119.
 94. Allen J., Lucovsky G., Mikkelsen J. *Solid State Communns*, 1977, v. 24, p. 367.
 95. Петруша И. А., Малоголовец В. Г. *Ж. прикл. спектр.*, 1980, т. 32, с. 747.
 96. Gielisse P., Mitra S., Plendl J., Grifflis R., Mansur L., Marshall R., Pascoe E. *Phys. Rev.*, 1967, v. 155, p. 1039.
 97. Нараи-Сабо И. *Неорганическая кристаллохимия*. Будапешт: Изд. АН Венгрии, 1969, с. 504.
 98. Katiyar R., Dawson P., Hargreave M., Wilkinson G. *J. Phys.*, 1971, v. C4, p. 2421.
 99. Дуленов Е. В., Ипполитов Е. Г., Бацанов С. С. *Ж. структ. химии*, 1973, т. 14, с. 386.
 100. Bosomworth D. *Phys. Rev.*, 1967, v. 157, p. 709.
 101. Denham P., Field G., Morse P., Wilkinson G. *Proc. Roy. Soc.*, 1970, v. A317, p. 55.
 102. Nakagawa I. *Spectrochim. Acta*, 1973, v. A29, p. 1451.
 103. Droste R., Geick R. *Phys. Stat. Solidi*, 1974, B. 62b, S. 511.
 104. Hiraishi J., Tani K., Tamura T. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 554.
 105. Ogawa Y., Harada I., Matsura H., Shimanouchi T., Hiraishi J. *Spectrochim. Acta*, 1976, v. A32, p. 49.
 106. Axe J., Pettit G. *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, v. 27, p. 621.
 107. Pollini I., Spinolo G., Benedek G. *Phys. Rev.*, 1980, v. B22, p. 6369.
 108. Бацанов С. С., Дуленов Е. В. *Ж. структ. химии*, 1973, т. 14, с. 541.
 109. Montaner A., Galtier M., Benoit C., Bill H. *Phys. Stat. Solidi*, 1979, B. 52a, S. 507.
 110. Dawson P., Hargreave M., Wilkinson G. *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, v. 34, p. 2201.
 111. Gervais F. *Solid State Communns*, 1976, v. 18, p. 191.
 112. Liang W., Lucovsky G., White R., Stutius W. *Phil. Mag.*, 1976, v. 33, p. 493.
 113. Nikolic P., Popovic Z. *J. Phys.*, 1979, v. C12, p. 1151.
 114. Popovic Z., Stoltz H. *Phys. Stat. Solidi*, 1981, B. 106b, S. 337.
 115. Lucovsky G., Mikkelsen J., Liang W., White R., Martin R. *Phys. Rev.*, 1976, v. B14, p. 1663.
 116. Lucovsky G., White R., Benda J., Revelli J. *Ibid.*, 1973, v. B7, p. 3858.
 117. Wieting T., Verble J. *Ibid.*, 1971, v. B3, p. 4286.
 118. Garg A., Sehgal H., Agnihotri O. *Solid State Communns*, 1973, v. 12, p. 1261.
 119. Axe J., Pettit G. *Phys. Rev.*, 1966, v. 151, p. 676.
 120. Дуленов Е. В., Бацанов С. С., Кустова Г. Н. *Ж. структ. химии*, 1972, т. 13, с. 935.
 121. Дуленов Е. В., Ипполитов Е. Г., Бацанов С. С. *Ж. неорг. химии*, 1976, т. 21, с. 3230.
 122. Кустова Г. Н., Обжерина К. Ф., Камарзин А. А., Дуленов Е. В., Дербенева С. С., Бацанов С. С. *Ж. структ. химии*, 1969, т. 10, с. 609.
 123. Zallen R., Slaade M., Ward A. *Phys. Rev.*, 1971, v. B3, p. 4257.
 124. Axe J., Galianello J., Scardejield J. *Ibid.*, 1965, v. A139, p. 3821.
 125. Mullen D., Fischer K. Z. *Krist.*, 1981, B. 156, S. 85.
 126. Yamamoto A., Shiro Y., Murata H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, v. 48, p. 1102.
 127. Yamamoto A., Utida T., Murata H., Shiro Y. *J. Phys. Chem. Solids*, 1976, v. 37, p. 693.
 128. Бацанов С. С. *Координатная химия*, 1977, т. 3, с. 291.
 129. Бацанов С. С. *Ж. неорг. химии*, 1977, т. 22, с. 1734.
 130. Mitra S., Namjoshi K. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 1817.
 131. Gupta V., Sharma H., Shanker J. *Solid State Communns*, 1977, v. 24, p. 759.
 132. Batana A., Hense C. *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, v. 41, p. 863.
 133. Maslen V. *Proc. Phys. Soc.*, 1967, v. 91, p. 259.
 134. Johnson O. *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 780.
 135. Урусов В. С. *Энергетическая кристаллохимия*. М.: Наука, 1975, с. 335.
 136. Bader R., Beddall P., Cade P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 3095.
 137. Politzer P., Milliken R. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 5135.
 138. Politzer P. *Theoret. Chim. Acta*, 1971, v. 23, p. 203.

139. Weinstein H., Politzer P., Srebrenik S. Ibid., 1975, v. 38, p. 159.
140. Curtiss L., Kern C., Matcha R. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1621.
141. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965, с. 426.
142. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969, с. 647.
143. Дашевский В. Г. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 2097.
144. Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974, с. 237.
145. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. Киев, 1975, с. 303.
146. Губанов В. А. Полуэмпирические методы МО в квантовой химии. М.: Наука, 1976, с. 219.
147. Suchet J. J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, p. 30C.
148. Mulliken R. In: Ann. Rev. Phys. Chem. Palo Alto, 1978, v. 29, p. 1.
149. Мицкевич В. В. Физ. тв. тела, 1963, т. 5, с. 3500.
150. Бацацов С. С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976, с. 304.
151. Sanderson R. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 272, 4792.
152. Sanderson R. Chemical Bonds and Bond Energy. New York, 1976.
153. Carver J., Gray R., Hercules D. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6851.
154. Gray R., Hercules D. J. Electr. Spectr. Relat. Phenom., 1977, v. 12, p. 37.
155. Jolly W., Perry W. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2686.
156. Бацацов С. С. Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 3.
157. Макаров Л. Л., Костиков Ю. П., Костикова Г. П. Теор. эксп. химия, 1972, т. 8, с. 403.
158. Hoppe R. Angew. Chem., 1970, B. 82, S. 7.
159. Mehlhorn B., Hoppe R. Z. anorg. Chem., 1976, B. 425, S. 180.
160. Brown I., Wu K. Acta Cryst., 1976, v. B32, p. 1957.
161. Brunner G. Ibid., 1977, v. A33, p. 226.
162. Бацацов С. С. Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 1155.
163. Hoppe R. Z. Krist., 1979, B. 150, S. 23.
164. Бацацов С. С. Ж. неорг. химии, 1975, т. 20, с. 2595.
165. Stevenson D. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 203.
166. Trasatti S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, v. 68, p. 229.
167. Miedema A., de Boer F., de Chatel P. J. Phys., 1973, v. F3, p. 1558.
168. Miedema A., Boom R., de Boer F. J. Less-Common Met., 1975, v. 41, p. 283.
169. Boom R., de Boer F., Miedema A. Ibid., 1976, v. 45, p. 237; v. 46, p. 271.
170. Miedema A. Ibid., 1976, v. 46, p. 67.
171. Рудницкий Л. А. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 3003.
172. Miedema A., de Chatel P., de Boer F. Physica, 1980, v. 100B, p. 1.
173. Бацацов С. С. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 958.
174. Бацацов С. С. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 615.
175. Гурвич Л. В., Карабеев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 351.
176. Lawaetz P. Phys. Rev. Letters, 1971, v. 26, p. 697.
177. Drahotkoupil J. Czechosl. J. Phys., 1975, v. B25, p. 542.
178. Harbeck G., Tosatti E. Phys. Rev. Letters, 1972, v. 28, p. 1567.
179. Schluter I., Schluter M. Phys. Stat. Solidi, 1973, B. 57b, S. 105.
180. Robertson J. Solid State Commun., 1978, v. 26, p. 791.
181. Robertson J. J. Phys., 1979, v. C12, p. 4753.
182. Penn D. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 2093.
183. Phillips J. Phys. Rev. Letters, 1967, v. 19, p. 415; 1968, v. 20, p. 550.
184. Phillips J. Phys. Rev., 1968, v. 168, p. 905, 912, 917.
185. Phillips J. Chem. Phys. Letters, 1969, v. 3, p. 286.
186. Phillips J., Van Vechten J. Phys. Rev. Letters, 1969, v. 22, p. 705.
187. Phillips J., Van Vechten J. Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 2147.
188. Phillips J. Rev. Modern Phys., 1970, v. 42, p. 317.
189. Van Vechten J. Phys. Rev., 1969, v. 182, p. 891; v. 187, p. 1007.
190. Suchet J. Chimie physique des semiconducteurs. Paris, 1962.
191. Бацацов С. С. Ж. структ. химии, 1964, т. 5, с. 927.
192. Phillips J. Bonds and Bands in Semiconductors. New York — London, 1973.
193. Phillips J. J. Phys. Chem. Solids, 1974, v. 35, p. 1205.
194. Колмыков В. А. и др. Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, с. 2537.
195. Levine B. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1463.
196. Levine B. Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 2591.
197. Stiles P. Solid State Commun., 1972, v. 11, p. 1063.
198. Schiferl D. Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 3316.
199. Wemple S. Ibid., 1973, v. B7, p. 4007.
200. Unger K., Neumann H. Phys. Stat. Solidi, 1974, B. 64b, S. K117.
201. Hübner K., Leonhardt G. Ibid., 1975, B. 68b, S. K175.
202. Hübner K. Ibid., 1972, B. 51b, S. K125; 1975, B. 69b, S. K1.
203. Hübner K. Ibid., 1977, B. 40a, S. 133, 487.
204. Баженов В. К. и др. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1976, т. 12, с. 981.
205. Phillips J. In: Festkörperprobleme, XVII. Braunschweig, 1977, S. 109.
206. Yu S., Spain I., Skelton E. Solid State Commun., 1978, v. 25, p. 49.
207. Sarkar K., Goyal S. Phys. Rev., 1980, v. B21, p. 879.