

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**ГОУ ВО ЛНР «ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.А. Тихий

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Конспект лекций

для студентов очной формы обучения
по направлению подготовки 04.03.01 «Химия»


КНИГА
Луганск
2020

УДК 544.02+544.03
ББК 24.5+22.36
Т 46

Рецензенты:

- Дяченко И.В.* – доцент кафедры химии и биохимии ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный педагогический университет», кандидат химических наук, доцент;
- Хрусталева Н.М.* – доцент кафедры химии и биохимии ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный педагогический университет», кандидат химических наук, доцент;
- Жихарев И.В.* – старший научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник.

Тихий А. А.

Строение вещества : конспект лекций / А.А.Тихий; ГОУ ВО ЛНР
Т 46 «Луганский государственный педагогический университет». – Луганск : Книта, 2020. – 152 с.

В издании изложены теоретические основы строения атома и атомного ядра, химических связей и молекул, а также рассмотрена структура веществ в твердом, жидком и газообразном агрегатных состояниях. В каждой из тем приведены вопросы для самоконтроля. Конспект лекций может оказать существенную помощь студентам в выполнении контрольных заданий и при подготовке к зачету по соответствующей дисциплине.

Конспект лекций предназначен для студентов 4 курса по направлению подготовки «Химия» и составлено на основании учебной программы дисциплины «Строение вещества» с учетом содержания государственных образовательных стандартов высшего образования по направлениям подготовки специалистов и бакалавров.

УДК 544.02+544.03
ББК 24.5+22.36

Рекомендовано к печати Ученым советом Луганского государственного педагогического университета в качестве конспекта лекций для студентов очной формы обучения по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» (протокол № 1 от 27 августа 2020 г.)

© Тихий А.А., 2020

© ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный педагогический университет», 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Предмет и задачи курса «Строение вещества»	6
Агрегатные состояния вещества	6
Обзор распространенных фазовых состояний вещества	7
Физические свойства вещества	9
Контрольные вопросы	9
ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И АТОМНОГО ЯДРА. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ... 10	
Элементарные частицы	10
Фундаментальные взаимодействия	12
Строение атома	13
Оболочечная модель ядра	24
Ядерные реакции.....	32
Спин ядра.....	42
Изомерные ядра	43
Квадрупольный момент ядра	44
Контрольные вопросы	46
ТЕМА 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ..... 48	
Теория отталкивания электронных пар валентных оболочек (ОЭПВО, теория Гиллеспи), ее преимущества и недостатки	48
Гибридизация	49
Теория валентных связей	50
Теория МО ЛКАО.....	51
Электроотрицательность.....	56
Поляризация	57
Длина связей, σ -, π - и δ -типы химической связи, ковалентный радиус	58
Водородные связи	59
Контрольные вопросы	64
ТЕМА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ	65
Методы молекулярной динамики	65
Методы молекулярной механики, их силовые поля и потенциалы.....	65
Квантово-химические методы расчета	66
Контрольные вопросы	68
ТЕМА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФАЗА	69
Науки, изучающие кристаллическую фазу	69
Описание структуры кристаллов.....	69
Типы решеток Бравэ	71
Элементарная кристаллическая ячейка	75
Контрольные вопросы	75
ТЕМА 5. ЭЛЕМЕНТЫ И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ И ДЛЯ КРИСТАЛЛА..... 76	
Элементы и операции симметрии	76
Симметрия молекул.....	76
Точечные и пространственные группы	77
Сингонии	78
Кристаллографические радиусы	79
Дефекты в кристаллах	80
Квазикристаллы	83
Контрольные вопросы	86

ТЕМА 6. СТРОЕНИЕ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ	87
Основные понятия кристаллохимии	87
Типы химической связи в кристалле.....	87
Распространенные виды ионных кристаллических решеток.....	89
Ионный радиус	90
Цикл Борна-Габера.....	91
Распространенные типы кристаллических решеток металлов	94
Металлический радиус	95
Контрольные вопросы	95
ТЕМА 7. АТОМНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ.....	96
Аллотропия	96
Аллотропные модификации серы, фосфора, углерода.....	96
Некоторые виды атомных и молекулярных кристаллических решеток.....	99
Некоторые наноразмерные материалы и аморфные фазы.....	101
Кластеры	104
Полимеры.....	107
Контрольные вопросы	109
ТЕМА 8. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ.....	110
Строение жидкостей	110
Строение вещества в растворах	119
Ассоциаты.....	125
Строение вещества в расплаве.....	128
Электропроводность расплавов и растворов ионных веществ.....	129
Жидкие кристаллы и их типы: нематики, смектики, холестерики	134
Контрольные вопросы	136
ТЕМА 9. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.....	137
Идеальный и реальный газ	137
Уравнения Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса	140
Степени свободы молекулы: поступательные, колебательные, вращательные	140
Распределение молекул в газе по скоростям, среднеквадратичная скорость	143
Контрольные вопросы	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	147
РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	148

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Строение вещества» обедняет в единую систему знания из различных областей химии и физики. Она охватывает ряд вопросов квантовой химии, физики атомного ядра и элементарных части, кристаллографии, кристаллохимии, физики твердого тела, физики и химии полимеров, физики жидкостей и молекулярной физики.

Вопрос о строении вещества издавна интересовал человечество. Актуален он и по сей день. Так идеи о дискретно структуре вещества высказывали еще древнегреческие философы Демокрит и его последователь Эпикур.

Атомистическому учению о строении вещества в средневековой Европе противопоставлялась алхимия – донаучное направление в развитии химии. Основной целью алхимии был поиск так называемого «философского камня», наделяемого способностями к превращению неблагородных металлов в золото и серебро, эликсира долголетия и т.д. Результаты химических исследований в эпоху Возрождения начали все больше использоваться в металлургии, стекольной, производстве керамики, красок.

В 1661 г. английский химик и физик Р. Бойль (1627–1691 гг.) сформулировал первое научное определение химического элемента, а также положил начало экспериментальному химическому анализу. Согласно современному определению химический элемент это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. На основании своих экспериментов, Р. Бойль пришел к важному заключению о том, что свойства вещества обусловлены тем, из каких химических элементов оно состоит. Возникшее таким образом учение о составе вещества продолжает свое развитие и сегодня на качественно новом уровне.

Объектами изучения химии являются атомы, молекулы, их ионы и радикалы. Химические свойства вещества, такие как реакционная способность, пространственное строение молекул и др. обусловлены движением ядер и электронов, составляющих атомы вещества. Дальнейшее углубление в структуру материи происходит при исследовании структуры элементарных частиц. Именно в этом направлении движется поиск элементарных «кирпичиков» материи.

На протяжении всей истории науки непрерывное совершенствование представлений о строении вещества находится в прямой зависимости от уровня экспериментальной техники и теоретических разработок. Создание современного научного мировоззрения обычно сравнивают с революцией, подчеркивая тем самым коренной пересмотр законов природы. Появление новых, более совершенных теорий не опровергает старых, а лишь определяет их границы применимости, объединяет их в единую систему. Так механическое движение со скоростями значительно меньшими скорости света можно с достаточно точностью описать, оставаясь в рамках классической механики Ньютона и не привлекая специальную теорию относительности. При изучении же микроскопических объектов, размеры которых не превышают 10^{-8} м необходимо использование уже квантовой механики.

Для каждого уровня организации атомных и субатомных частиц характерна своя энергетика. Чем уровень глубже, тем больше энергии необходимо затратить, чтоб изменить структуру. Энергия диссоциации молекул составляет несколько электрон-вольт (эВ); ионизация атома требует нескольких десятков эВ, а чтоб изменить атомное ядро, нужны уже миллионы эВ. Средняя энергия связи, приходящаяся на один нуклон, равна 8 МэВ, что не превышает 1% энергии, соответствующей его массе покоя. В то же время использование одного грамма делящегося элемента типа урана в качестве источника энергии эквивалентно использованию 10 т химического топлива.

Изучение каждого уровня организации материи требует своей экспериментальной техники и своих теоретических представлений, среди которых одно из основных – пред-

ставление о существовании более глубокого уровня (более мелкомасштабного, более компактного).

Предмет и задачи курса «Строение вещества»

Предметом изучения курса «Строение вещества» является структура неживой материи на различных уровнях ее организации – от субатомных частиц до макроскопических тел.

Целью изучения дисциплины – является практическое усвоение основных понятий теории курса «Строения вещества» у учащихся, развитие представлений о различных типах химической связи и о строении вещества в различных агрегатных состояниях и фазах.

Основными задачами курса являются:

- формирование у студентов представление о месте строения вещества среди других естественных наук и, в частности, химических дисциплин;
- формирование у студентов представления о фундаментальных понятиях строения вещества в разных фазах и агрегатных состояниях;
- ознакомление студентов с математическим аппаратом физической химии, применяемым в курсе «Строения вещества»;
- формирование у студентов представления о строении молекулярных и немолекулярных веществ, о геометрическом и электронном строении молекул и их физико-химических свойствах;
- обучение студентов применению полученных теоретических знаний при интерпретации расчетных спектральных характеристик вещества для установления его строения.

Студенты, завершившие изучение дисциплины «Строение вещества», должны знать:

- основные принципы строения химических частиц;
- важнейшие характеристики химической, электронной и пространственной структуры устойчивых соединений и интермедиатов в химических реакциях различных типов;
- природу межмолекулярных взаимодействий.

Уметь:

- выявлять основные принципы строения химических частиц;
- связь между разными аспектами химической, электронной и пространственной структуры соединений;
- ориентироваться в особенностях химического поведения различных типов и классов химических соединений, обусловленных их строением.

Владеть навыками анализа и установления характера структуры на основе совокупности данных о физических и химических свойствах вещества, полученных экспериментальными и теоретическими методами.

Агрегатные состояния вещества

Агрегатное состояние вещества (от лат. aggrego «присоединяю») – физическое состояние вещества, зависящее от соответствующего сочетания температуры и давления. Изменение агрегатного состояния может сопровождаться скачкообразным изменением свободной энергии, энтропии, плотности и других физических величин.

Традиционно выделяют три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное. К агрегатным состояниям принято причислять также плазму, в которую переходят газы при повышении температуры и фиксированном давлении. Отличительной особенностью является отсутствие резкой границы перехода к плазменному состоянию. Существуют и другие агрегатные состояния.

Определения агрегатных состояний не всегда являются строгими. Так, существуют аморфные тела, сохраняющие структуру жидкости и обладающие небольшой текучестью и способностью сохранять форму; жидкие кристаллы текучи, но при этом обладают некоторыми свойствами твердых тел, в частности, могут поляризовать проходящее через них электромагнитное излучение.

Для описания различных состояний в физике используется более широкое понятие *термодинамической фазы*. Явления, описывающие переходы от одной фазы к другой, называют критическими явлениями.

Основным термодинамическим (феноменологическим) признаком различия видов агрегатного состояния вещества является наличие энергетической границы между фазами: теплота испарения как граница между жидкостью и ее паром и теплота плавления как граница между твердым веществом и жидкостью.

Обзор распространенных фазовых состояний вещества

Твердое тело. В твердом состоянии вещество сохраняет как форму, так и объем. При низких температурах все вещества замерзают – превращаются в твердые тела. Температура затвердевания может быть несколько повышена при увеличении давления. Твердые тела делятся на кристаллические и аморфные. С микроскопической точки зрения твердые тела характерны тем, что молекулы или атомы в них в течение длительного времени сохраняют свое среднее положение неизменным, только совершая колебания с небольшой амплитудой вокруг них. В кристаллах средние положения атомов или молекул строго упорядочены. Кристаллы характеризуются пространственной периодичностью в расположении равновесных положений атомов, которая достигается наличием дальнего порядка и носит название кристаллической решетки. Естественная форма кристаллов – правильные многогранники.

В *аморфных телах* атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек, у них отсутствует дальний порядок, но сохраняется ближний, при котором молекулы расположены согласованно на расстоянии, сравнимом с их размерами. Согласно классическим представлениям, устойчивым состоянием (с минимумом потенциальной энергии) твердого тела является кристаллическое. Частным случаем аморфного состояния является стеклообразное состояние. Аморфное тело находится в метастабильном состоянии и с течением времени должно перейти в кристаллическое состояние, однако время кристаллизации часто столь велико, что метастабильность вовсе не проявляется. Аморфное тело можно рассматривать как жидкость с очень большой (часто бесконечно большой) вязкостью. Кристаллические твердые тела имеют анизотропные свойства, то есть их отклик на приложенные внешние силы зависит от ориентации сил относительно кристаллографических осей. В твердотельном состоянии вещества могут иметь много фаз, которые отличаются составлением атомов или другими характеристиками, такими как упорядочение спинов в ферромагнетиках.

Жидкость. В жидком состоянии вещество сохраняет объем, но не сохраняет форму. Это означает, что жидкость может занимать только часть объема сосуда, но также может свободно перетекать по всей поверхности сосуда. Жидкое состояние обычно считают промежуточным между твердым телом и газом. Форма жидких тел может полностью или отчасти определяться тем, что их поверхность ведет себя как упругая мембрана. Так, вода может собираться в капли. Но жидкость способна течь даже под своей неподвижной поверхностью, и это тоже означает изменение формы (внутренних частей жидкого тела). Молекулы жидкости не имеют определенного положения, но в то же время им недоступна полная свобода перемещений. Между ними существует притяжение, достаточно сильное, чтобы удержать их на близком расстоянии. Вещество в жидком состоянии существует в определенном интервале температур, ниже которого переходит в твердое состояние (про-

исходит кристаллизация либо превращение в твердотельное аморфное состояние – стекло), выше – в газообразное (происходит испарение). Границы этого интервала зависят от давления. Как правило, вещество в жидком состоянии имеет только одну модификацию. (Наиболее важные исключения – это квантовые жидкости и жидкие кристаллы.) Поэтому в большинстве случаев жидкость является не только агрегатным состоянием, но и термодинамической фазой (жидкая фаза). Все жидкости принято делить на чистые жидкости и смеси. Некоторые смеси жидкостей имеют большое значение для жизни: кровь, морская вода и др. Жидкости могут выполнять функцию растворителей. Как и газ, жидкости тоже в основном изотропные. Однако, существуют жидкости с анизотропными свойствами – жидкие кристаллы. Кроме изотропной, так называемой нормальной фазы, эти вещества, мезогены, имеют одну или несколько упорядоченных термодинамических фаз, которые называют мезофазы. Составление в мезофазы происходит благодаря особой форме молекул жидких кристаллов. Обычно это длинные узкие молекулы, которым выгодно укладываться так, чтобы их оси совпадали.

Газ. Промежутки между молекулами газа очень большие. Молекулы газа обладают очень слабыми связями. Молекулы в газе могут перемещаться свободно и быстро.

Газообразное состояние характерно тем, что оно не сохраняет ни форму, ни объем. Причем заполняет весь доступный ему объем. Это состояние, свойственное веществам с малой плотностью. Переход из жидкого в газообразное состояние называют испарением, а противоположный ему переход из газообразного состояния в жидкое – конденсацией. Переход из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое, называют сублимацией или возгонкой. С микроскопической точки зрения газ – это состояние вещества, в котором его отдельные молекулы взаимодействуют слабо и движутся хаотически. Взаимодействие между ними сводится к спорадическим столкновениям. Кинетическая энергия молекул превышает потенциальную. Подобно жидкостям, газы обладают текучестью и сопротивляются деформации. В отличие от жидкостей, газы не имеют фиксированного объема и не образуют свободной поверхности, а стремятся заполнить весь доступный объем (например, сосуда). По химическим свойствам газы и их смеси весьма разнообразны – от малоактивных инертных газов до взрывчатых газовых смесей. Понятие «газ» иногда распространяют не только на совокупности атомов и молекул, но и на совокупности других частиц – фотонов, электронов, бронуновских частиц, а также плазму. Некоторые вещества не имеют газообразного состояния. Это вещества со сложным химическим строением, которые при повышении температуры распадаются вследствие химических реакций раньше, чем становятся газом. Не существует различных газообразных термодинамических фаз одного вещества. Газам свойственна изотропия, то есть независимость характеристик от направления. В привычных для человека земных условиях, газ имеет одинаковую плотность в любой точке, однако это не является универсальным законом, во внешних полях, например в поле тяготения Земли, или в условиях различных температур плотность газа может меняться от точки к точке. Газообразное состояние вещества в условиях, когда возможно существование устойчивой жидкой или твердой фазы этого же вещества, обычно называется паром.

Плазма. Четвертым агрегатным состоянием вещества часто называют плазму. Плазма является частично или полностью ионизированным газом и в равновесном состоянии обычно возникает при высокой температуре, от нескольких тысяч кельвин и выше. В земных условиях плазма образуется в газовых разрядах. Ее свойства напоминают свойства газообразного состояния вещества, за исключением того факта, что для плазмы принципиальную роль играет электродинамика, то есть равноправной с ионами и электронами составляющей плазмы является электромагнитное поле.

Плазма – самое распространенное во Вселенной агрегатное состояние вещества. В этом состоянии находится вещество звезд и вещество, наполняющее межпланетное, меж-

звездное и межгалактическое пространство. Большая часть барионного вещества (по массе около 99,9%) во Вселенной находится в состоянии плазмы.

Физические свойства вещества

Физические свойства – внутренние, присущие данному материалу или веществу особенности, обуславливающие их различие или общность с другими веществами или материалами и проявляющиеся как ответная реакция на воздействие внешних физических полей или сред, которые фиксируются наблюдением либо измерением, без перехода в иное вещество.

Физические свойства, определенные стандартными методами с указанием состава, строения и структур, представляют собой стандартные справочные данные веществ и материалов. Порядок разработки и аттестации стандартных справочных данных о физико-химических константах и свойствах веществ и материалов установлен в Правилах по межгосударственной стандартизации (ПМГ 28-99).

Примерами наиболее важных физических свойств, значения которых учитывают при практическом использовании материалов, являются: плотность, теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, электропроводность.

Физические свойства вещества зависят от рода, числа и последовательности расположения атомов, из которых состоит молекула, и, следовательно, от массы, объема и формы молекул, типа связей между атомами в молекуле, а также от характера и величины межмолекулярных сил.

Контрольные вопросы

1. Что является предметом изучения курса «Строение вещества»?
2. Что такое агрегатное состояние вещества?
3. Какие агрегатные состояния вещества Вы знаете?
4. Что такое термодинамическая фаза?
5. Что является основным феноменологическим признаком различия видов агрегатного состояния?
6. Дайте определение понятия «физическое свойство».
7. Приведите примеры физических свойств.
8. Охарактеризуйте основные отличительные свойства твердых тел.
9. Охарактеризуйте основные отличительные свойства жидкостей.
10. Охарактеризуйте основные отличительные свойства газов.

ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И АТОМНОГО ЯДРА. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Элементарные частицы

В настоящее время в физике под элементарными частицами понимают большую группу мельчайших материальных частиц, в которую не входят сложные образования типа атомов и атомных ядер. Физика элементарных частиц изучает законы микромира на расстояниях порядка и меньше ядерных ($R < 10^{-13}$ см). В релятивистской механике энергия частицы с массой покоя m_0 и скоростью v определяется формулой

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = pc^2/v, \quad p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad (1.1)$$

где p – импульс частицы, c – скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Для частицы, имеющей скорость близкую к скорости света, энергия $E \sim pc$. Из соотношения неопределенности $\Delta p \Delta R \geq \hbar/2$ (\hbar – постоянная Дирака, $\hbar \sim 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с) следует, что $\Delta E \Delta R \geq \hbar/2$ (использовано равенство $\Delta E = c \Delta p$). Поэтому для проведения измерений на расстояниях порядка ядерных ($\Delta R < 1$ фм) необходимо работать с энергиями порядка 10^8 эВ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.). Расстояния меньше ядерных могут быть достигнуты только при столкновениях частиц с очень большой энергией. Соответствующий раздел физики часто называют физикой высоких энергий. Поэтому свойства материи на расстояниях $\sim 10^{-16}$ см изучаются с помощью специальной техники – ускорителей при столкновениях встречных потоков частиц. Изучение космических лучей позволяет получать сведения о частицах и процессах при энергиях, не доступных современным ускорителям.

По современным представлениям при расстояниях порядка 10^{-33} см престаёт быть применимым понятие непрерывного пространства-времени. Такому предельно малому пространственному интервалу (геометрическому кванту) соответствует временной квант (хронон) $\sim 10^{-44}$ сек.

Первой открытой элементарной частицей был *электрон* (e^-) – носитель элементарного электрического заряда. Электрон имеет массу $m_e = 9,11 \cdot 10^{-28}$ г и размеры $< 10^{-16}$ см. В теории элементарных частиц его обычно считают материальной точкой. Электрон имеет отрицательный заряд, равный по абсолютной величине $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). В опытах по бомбардировке атомных ядер Резерфордом были открыта другая элементарная частица – *протон* (p), представляющая собой ядро атома водорода. Он имеет положительный заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона, и массу m_p равную $1,67 \cdot 10^{-24}$ г (~ 1840 масс электрона). Частица приблизительно такой же массы, но имеющая нулевой заряд получила название *нейтрон* (n). Согласно современным представлениям протон и нейтрон являются двумя различными состояниями одной частицы, называемой *нуклоном*. В составе космических лучей был обнаружен *позитрон* (e^+) – частица, обладающая массой электрона и положительным электрическим зарядом. При ее взаимодействии с электроном происходит их взаимное уничтожение (*аннигиляция*) с выделением двух квантов света. Позитрон – первая открытая *античастица*. Частицы с массой около $200 m_e$ и обоих электрических зарядов – мюоны (μ^+ , μ^-) и пионы (π^+ , π^-) были также обнаружены в космических лучах. С 50-х годов ускорители стали основным инструментом при исследовании свойств и взаимодействий элементарных частиц. Были открыты антипротон, антинейтрон, нейтрино, а также большое количество очень неустойчивых частиц со временем жизни $\sim 10^{-23}$ сек., получивших название резонансов.

Из всего этого числа частиц только девять являются абсолютно стабильными. Это электрон, протон, электронное нейтрино, мюонное нейтрино и их античастицы, а также

фотон. Все остальные частицы самопроизвольно распадаются. Например, протон – стабильная частица. Время его жизни $\tau > 10^{31} \div 10^{32}$ лет. Свободный нейтрон, т.е. не входящий в состав атомного ядра, нестабилен. Он самопроизвольно превращается в протон в результате реакции β распада:

$$n \rightarrow p + e^{-} + \bar{\nu}_e.$$

Здесь $\bar{\nu}_e$ – электронное антинейтрино. Период полураспада свободного нейтрона составляет около 15 минут. Появление в продуктах β -распада нейтрона отрицательно заряженной частицы – электрона согласуется с фундаментальным законом природы – законом сохранения полного электрического заряда замкнутой системы.

Возможность рождения и уничтожения частиц в процессах их столкновений и самопроизвольного распада является одним из главных свойств элементарных частиц. В связи с этим термин "элементарные частицы" утратил свое первоначальное значение и вместо него чаще используется термин "субъядерные частицы".

Протоны, нейтроны и группа частиц, называемых гиперонами, имеют полуцелый спин и являются *фермионами* (подчиняются статистике Ферми-Дирака). Все эти частицы называются *барионами* и характеризуются так называемым *барионным зарядом* $B = \pm 1$, где знак плюс относится к частицам, а минус – к античастицам. Введение барионного заряда вызвано эмпирически установленным фактом, что в замкнутой системе во всех процессах с участием элементарных частиц суммарный барионный заряд сохраняется. В отличие от барионов, *мезоны* имеют нулевой спин и поэтому являются *бозонами* (подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна). Мезонам приписывают нулевой барионный заряд. Все мезоны нестабильные.

Частицы, не вступающие в сильные взаимодействия, называются *лептонами*. Каждому заряженному лептону (электрон, мюон и тау частица) соответствует нейтральная частица нейтрино – электронное, мюонное или тау-нейтрино. Вместе с соответствующими античастицами общее число лептонов равно 12. Спин лептонов равен $1/2$, т.е. они являются фермионами. Аналогично барионам, лептонам приписывают так называемый *лептонный заряд* $L = \pm 1$. Для полного лептонного заряда замкнутой системы частиц выполняется закон сохранения аналогичный закону сохранения для полного барионного заряда. Отметим также, что лептонам приписывают нулевой барионный заряд, а барионам – нулевой лептонный заряд. Для частиц – переносчиков взаимодействий $B = L = 0$. Законы сохранения барионного и лептонного зарядов играют важную роль в предсказании механизмов реакций между элементарными частицами. В частности, появление антинейтрино при β -распаде нейтрона согласуется с законом сохранения лептонного заряда.

Согласно современным представлениям, адроны состоят из более фундаментальных частиц – *кварков*, имеющих дробный электрический заряд и отличную от нуля массу. Кварки существуют только внутри адронов и не наблюдаются как изолированные частицы. В кварковой модели адроны с полуцелым спином (протон, нейтрон и др.) являются комбинациями трех кварков, а мезоны – кварка и антикварка. Например, в составе протона и нейтрона присутствуют два типа кварков, имеющие электрические заряды $\frac{2}{3}e$ и

$-\frac{1}{3}e$, соответственно. Кварки сильно взаимодействуют между собой, и это взаимодействие удерживает их внутри частицы. Причиной сильного взаимодействия является то, что кроме электрического заряда кварки имеют еще и новый своеобразный заряд, получивший название *цветного*, который приводит к появлению сил, связывающих кварки в адроны. В любом адроне, например протоне или нейтроне, цветные заряды составляющих его кварков скомпенсированы (наблюдаемые адроны не имеют цветного заряда или, как говорят, бесцветны). Поэтому кварки, составляющие, например протон, должны иметь три различ-

ных цветовых заряда. Оказывается, что для объяснения экспериментальных данных большего разнообразия цветов не требуется. В настоящее время различают 6 типов кварков, каждый из которых может иметь три различных цвета и соответствующий антикварк.

Взаимодействие между цветными зарядами осуществляется с помощью поля, получившего название глюонного. Это *глюонное поле* связывает кварки внутри адронов. Свойство бесцветности наблюдаемых частиц и ненаблюдаемости цветных частиц, например самих кварков, объясняется тем, что если цветной заряд оказывается нескомпенсированным, глюонное поле становится настолько сильным, что обязательно найдет где-то недостающую для компенсации цветную частицу, притянет ее и вернет систему в бесцветное адронное состояние. Например, при удалении одного кварка из адрона, напряженность образующегося глюонного поля достаточна для рождения из вакуума пары кварк-антикварк. При этом родившийся кварк остается в адроне, а антикварк образует бесцветную пару с удаляемым кварком. Таким образом, разделение адрона на цветные составляющие произойти не может. Физическая теория, описывающая взаимодействия между кварками называется *квантовой хромодинамикой*.

Успешное объяснение результатов многочисленных экспериментов в физике элементарных частиц на основе кварковой модели привело к формулировке неожиданно простой картины мира элементарных частиц, известной под названием *стандартная модель*. В этой модели фундаментальными составляющими материальных объектов являются кварки, лептоны и частицы – переносчики взаимодействий (кроме гравитонов). Все эти частицы прямым или косвенным путем обнаружены в экспериментах.

Не смотря на то, что стандартная модель хорошо описывает многочисленные явления, наблюдаемые в физике элементарных частиц, она все еще является незавершенной теорией. Например, с помощью стандартной модели не удастся предсказывать массы элементарных частиц. Она также не объясняет существование гравитации и некоторые другие феномены.

Фундаментальные взаимодействия

В квантовой теории любое взаимодействие представляется как процесс обмена виртуальным квантом, характерным для данного вида взаимодействия. Такие виртуальные кванты называются *векторными бозонами*. Взаимодействия сложных объектов – атомных ядер, атомов и молекул – являются совокупностью взаимодействий частиц, составляющих эти объекты. Поэтому они имеют многочастичную природу.

Известны *четыре вида взаимодействий элементарных частиц: сильное, электромагнитное, слабое и гравитационное* (в порядке убывания интенсивности).

Сильные взаимодействия осуществляются между частицами, которые называются адронами (протоны, нейтроны, мезоны и др.). Переносчиками сильного взаимодействия являются глюоны. Эти взаимодействия характеризуются высокой интенсивностью и малым радиусом действия ($\sim 10^{-15}$ м). Аналогичную природу имеют ядерные силы, проявляющиеся в ядерных реакциях.

Электромагнитное взаимодействие осуществляется между заряженными частицами. Его переносчиками являются кванты электромагнитного поля – фотоны.

Примером *слабого взаимодействия* является β -распад нейтрона. Радиус действия сил слабого взаимодействия равен $\sim 10^{-18}$ м. Его переносчиками являются промежуточные векторные бозоны.

Гравитационные взаимодействия описываются законом всемирного тяготения Ньютона и не играют большой роли в теории элементарных частиц на расстояниях порядка 10^{-18} м. В квантовой теории гравитации переносчиками гравитационного взаимодействия являются кванты гравитационного поля – *гравитоны*.

Строение атома

В первой четверти 20-го века было установлено, что атом состоит из положительно заряженного ядра и окружающей его электронной оболочки. Линейные размеры ядра порядка 10^{-13} – 10^{-12} см. Размеры самого атома, определяемые электронной оболочкой, примерно в 10^5 раз больше. Однако почти вся масса атома (не менее 99,95%) сосредоточена в ядре. Это связано с тем, что ядро состоит из «тяжелых» протонов и нейтронов, а электронная оболочка – из одних только «легких» электронов. Число электронов в оболочке нейтрального атома равно заряду ядра, если за единицу принять элементарный заряд (т.е. заряд электрона по абсолютной величине). Но электронная оболочка может терять или приобретать электроны. Тогда атом становится электрически заряженным, т.е. превращается в положительный или отрицательный ион.

Химические свойства атома определяются электронной оболочкой, точнее, ее наружными электронами. Такие электроны сравнительно слабо связаны с атомом и поэтому наиболее подвержены электрическим воздействиям со стороны наружных электронов соседних атомов. То же относится к силам притяжения или отталкивания между нейтральными атомами и молекулами (к молекулярным силам). Напротив, протоны и нейтроны прочно связаны внутри ядра. Чтобы воздействовать на ядро, нужны силы, в миллионы раз превосходящие те силы, которые достаточны для отрыва наружных электронов атома. Однако строение и свойства электронной оболочки определяются, в конце концов, электрическим полем ядра атома.

Для того чтобы ядро и окружающая его электронная оболочка могли образовать устойчивую систему эти частицы должны находиться в движении. В противном случае получилась бы электростатическая система (практически) точечных зарядов, между которыми действуют кулоновы силы, а такая система, согласно теореме Ирншоу, неустойчива. Кулоновы силы меняются обратно пропорционально квадрату расстояния между взаимодействующими частицами. Но так же меняются гравитационные силы между телами планетной системы. Устойчивость планетной системы обеспечивается вращением планет вокруг Солнца. Поэтому Резерфорд естественно пришел к планетарной модели атома, в которой электроны вращаются вокруг ядра.

Однако, согласно классической электродинамике, при движении заряда меняется и электромагнитное поле, источником которого является заряд. В частности, электрический заряд, движущийся ускоренно, излучает электромагнитные волны. Вращающийся электрон имеет ускорение, а потому должен непрерывно излучать. Теряя энергию на излучение, электрон непрерывно приближался бы к ядру и, в конце концов, упал бы на него. Таким образом, и при наличии движения получается неустойчивая модель атома. Можно было бы предположить, что закон Кулона и прочие законы, определяющие электромагнитное поле в электродинамике, нарушаются в случае элементарных частиц и малых расстояний. Можно было бы учесть ядерные силы и ввести неизвестные нам гипотетические силы, обеспечивающие устойчивость атома. Но и это не спасает положения. Каковы бы ни были силы, согласно общим принципам классической механики спектр излучения атома должен состоять из нескольких основных частот и соответствующих им обертонов. Опыт приводит к совсем иной закономерности, выражаемой комбинационным принципом Ритца. Приходится констатировать, что классическая механика и электродинамика не в состоянии объяснить существование атомов как устойчивых систем атомных ядер и электронов. Решение этой проблемы возможно только в рамках квантовой механики.

Волновые функции, представляющие собой решения уравнения Шредингера для атомов и молекул, вообще говоря, чрезвычайно сложны. Уравнение Шредингера содержит суммы по всем частицам описываемой им системы, и поэтому в результате решения этого уравнения получим волновую функцию ψ , зависящую от координат всех частиц. Даже если бы был известен вид этих функций, он не представил бы большого интереса. Зная

квадрат волновой функции $\psi^2(x_i, y_i, z_i)$, можно определить вероятности нахождения частицы 1 в точке с координатами x_1, y_1, z_1 , частицы 2 в точке с координатами x_2, y_2, z_2 и т.д. Однако не существует физического измерения для проверки такого распределения вероятностей. Распределение, которое можно проверить экспериментально, – это пространственное распределение суммарного заряда молекулы. Другими словами, основной интерес представляют распределения вероятностей в реальном трехмерном пространстве, а не в абстрактном 3/2-мерном пространстве для n частиц.

Не существует точной связи между полной n -частичной волновой функцией и волновыми функциями для каждой частицы, но существует, как будет видно далее, приближенная связь. На этой приближенной связи основана теория электронного распределения и энергий атомов и молекул. Другими словами, будут рассмотрены, прежде всего, одночастичные волновые функции и метод построения из них приближенных многочастичных волновых функций.

Для полного описания свойств молекул необходимо знать волновые функции, как электронов, так и ядер. Но, поскольку ядра в несколько тысяч раз тяжелее электронов, они движутся в молекуле медленнее электронов и можно получить электронные волновые функции, предполагая, что ядра неподвижны. В атомах имеется лишь одно ядро, поэтому интересно только положение электронов относительно этого ядра. В атомах одноэлектронные волновые функции, характеризующие положения электронов, называют *атомными орбиталями*.

Атомы или молекулы (или их ионы), имеющие лишь один электрон, в смысле решения уравнения Шредингера, очевидно, относятся к особой категории, поскольку орбитальные волновые функции являются одновременно и полными электронными волновыми функциями. Для таких систем уравнение Шредингера можно решить точно. Несмотря на то, что для химиков подобные одноэлектронные системы сами по себе не представляют большого интереса, они важны потому, что орбитали многоэлектронных систем во многом подобны орбиталям одноэлектронных. Поэтому целесообразно начать изучение атомных орбиталей с рассмотрения точно решаемой задачи, а именно с нахождения волновых функций для электрона в атоме водорода. Задачу решения уравнения Шредингера для электронов в атоме или молекуле можно упростить путем разумного выбора координатной системы, определяющей положение электронов относительно ядер. Для изолированного атома, не подверженного влиянию внешних полей, все направления в пространстве эквивалентны. Можно ожидать, что при фиксированном расстоянии r от ядра, т.е. на поверхности сферы радиуса r , электронная плотность однородна. Однако для различных r электронная плотность будет различна. Поэтому разумно выбрать не обычную декартову систему координат, а систему, в которой одной из координат является r . Такая координатная система определяется набором величин (r, ϑ, φ) , известных как сферические координаты. Углы ϑ и φ определяют положение на поверхности сферы радиуса r .

Потенциальная энергия электрона, движущегося в поле ядра, в сферической системе координат имеет вид:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.2)$$

Здесь потенциал определен в системе единиц СИ, в которой $-e$ – заряд электрона, e – заряд протона, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Часть гамильтониана, отвечающая кинетической энергии:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right]. \quad (1.3)$$

Таким образом, уравнение Шредингера для атома водорода в сферических координатах принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2\pi m e^2 r}{h^2 \varepsilon_0} \psi = -\frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} E \psi. \quad (1.4)$$

Его решения можно записать в виде произведения функции, зависящей только от r , и функции, зависящей только от ϑ и φ :

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y(\vartheta, \varphi). \quad (1.5)$$

Если это выражение подставить в (1.4), то получим вместо одного дифференциального уравнения с тремя переменными два отдельных дифференциальных уравнения, одно по переменной r , другое по переменным ϑ и φ . Далее удастся показать, что функцию Y можно записать в виде произведения функций, зависящих порознь от ϑ и φ :

$$Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi), \quad (1.6)$$

и что Θ и Φ – решения отдельных уравнений по одной переменной. Все три обыкновенных дифференциальных уравнения для функций $R(r)$, $\Theta(\vartheta)$, $\Phi(\varphi)$ легко решаются.

Рассмотрим произведение функции R и Y более тщательно, так как они определяют орбитали атома водорода.

Функции Y определяют «форму» орбиталей. Эти функции называют *сферическими гармониками*. Они часто встречаются в задачах физики, включающих центральные поля, т.е. поля, в которых потенциал зависит только от расстояния до центра. Так, они описывают колебания полой сферы. Все сферические гармоники можно построить из простых произведений синусов и косинусов углов ϑ и φ . Это почти очевидно, так как функции, описывающие колебания сферической полости, должны быть периодичны, т.е. не должны меняться при полном обороте вокруг сферы. Такому условию удовлетворяют тригонометрические функции. Если теперь потребовать, чтобы волновые функции были конечны, то ясно, что в качестве допустимых останутся лишь функции, которые можно выразить полиномами по степеням \sin и \cos углов ϑ и φ .

Для волновых функций в задаче о движении в центральном поле условия периодичности на сфере играют ту же роль, что и граничные условия закрепленных концов для колеблющейся струны.

Функции Y можно разбить на группы, каждая из которых характеризуется целым числом l . Это число представляет собой число нулей функции $\Theta(\vartheta)$ в области $0 \leq \vartheta < \pi$. Нули располагаются на узловых плоскостях, проходящих через начало отсчета (ядро атома).

Функция, не имеющая узловых плоскостей ($l = 0$), сферически симметрична, т.е. $Y(l = 0)$ представляет собой постоянную. Исторически атомные орбитали с такой угловой функцией получили название s -орбиталей.

Существуют три сферические гармоники, каждая из которых имеет одну узловую плоскость ($l = 1$). Они имеют следующий вид:

$$Y(l = 1) = \begin{cases} \sin \vartheta \cos \varphi, \\ \sin \vartheta \sin \varphi, \\ \cos \vartheta. \end{cases} \quad (1.7)$$

Атомные орбитали, имеющие такую угловую зависимость, называют p -орбиталями. Эти функции представляют собой проекции единичного радиус-вектора на оси x , y и z соответственно. Поэтому эти атомные орбитали обозначают p_x , p_y , p_z . Узловые плоскости для них yz , zx и xy соответственно.

Порознь эти три функции не являются сферически-симметричными. Следовательно, электрон, имеющий одну из этих волновых функций, не обладает сферически-симметричным пространственным распределением. Однако свойства этих функций должны быть таковы, чтобы не противоречить тому факту, что для свободного атома отсутствует выделенное направление в пространстве. Три функции (1.7) удовлетворяют этому критерию. Электрон с волновой функцией p_x имеет распределение вероятности по сфере вида $\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$. Соответствующие распределения для p_y , и p_z имеют вид $\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$ и $\cos^2 \vartheta$. Для сферически-симметричного случая вероятность нахождения электрона в каждом из этих трех состояний одинакова, и поэтому результирующее распределение вероятности сферически-симметрично, так как

$$\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \cos^2 \vartheta = 1. \quad (1.8)$$

Простейшее графическое описание можно получить следующим образом. Рассмотрим p_z -орбиталь. Проведем совершенно произвольно через ядро ось r (если бы у нас имелось электрическое или магнитное поле, их направление удобно было бы принять за ось r). Теперь проведем линии, исходящие из ядра подобно колючкам обороняющегося дикобраза. Вдоль каждой радиальной линии отметим отрезок длиной, пропорциональной величине $|\cos \vartheta|$ (так что углам $\vartheta = 0$ и $\vartheta = \pi$ соответствуют единичные отрезки). При этом окажется, что совокупность этих точек образует поверхность двух сфер, соприкасающихся с ядром. Наконец, пометим каждую сферу знаком (+ или -) в соответствии со знаком функции p_z (т.е. $\cos \vartheta$) для этой сферы. Результат этой процедуры приведен на Рис. 1.

Аналогичным образом можно построить функции p_y , и p_x (проведя ось x через ядро перпендикулярно оси z). Они выглядят так же, как p_z , но ориентированы в соответствии с их индексами вдоль осей x и y .

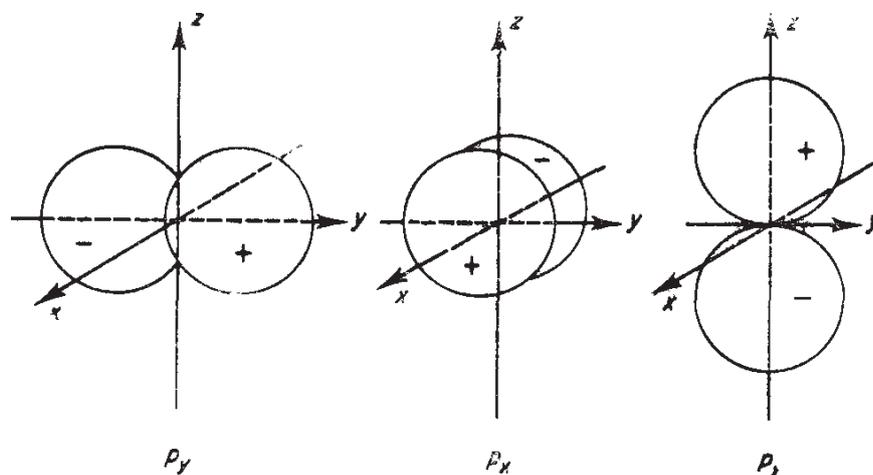


Рис. 1. Полярные диаграммы для p-орбиталей

Значению $l = 2$ отвечают пять сферических гармоник. Атомные орбитали, имеющие такую угловую зависимость, называются d-орбиталями. Их вид, конечно, сложнее, чем вид s- и p-орбиталей. Принято d-орбиталям приписывать индексы декартовых координат, через которые они выражаются:

$$d_{z^2} \sim 3 \cos^2 \vartheta - 1, \quad (1.9)$$

$$d_{zx} \sim \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi, \quad (1.10)$$

$$d_{yz} \sim \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi, \quad (1.11)$$

$$d_{x^2-y^2} \sim \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi, \quad (1.12)$$

$$d_{xy} \sim \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi. \quad (1.13)$$

Изображения d -орбиталей, построенные тем же способом, что и изображения p -орбиталей, показаны на Рис. 2. Орбитали d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} и $d_{x^2-y^2}$ имеют одну и ту же форму, отличаясь лишь своей ориентацией в пространстве. Однако орбиталь d_{z^2} другой формы. Может показаться странным, что орбиталь d_{z^2} отличается от других орбиталей. Это объясняется тем, что удастся выбрать лишь пять разных независимых и не обладающих сферической симметрией квадратичных комбинаций декартовых координат (x^2 , y^2 , z^2 , xy , yz , zx). Шестая комбинация $x^2 + y^2 + z^2$ сферически-симметрична и поэтому не представляет d -орбиталь. Следовательно, $x^2 - y^2$, $y^2 - z^2$ и $z^2 - x^2$ не есть три независимые d -орбитали. Любая из них может быть выражена через две другие.

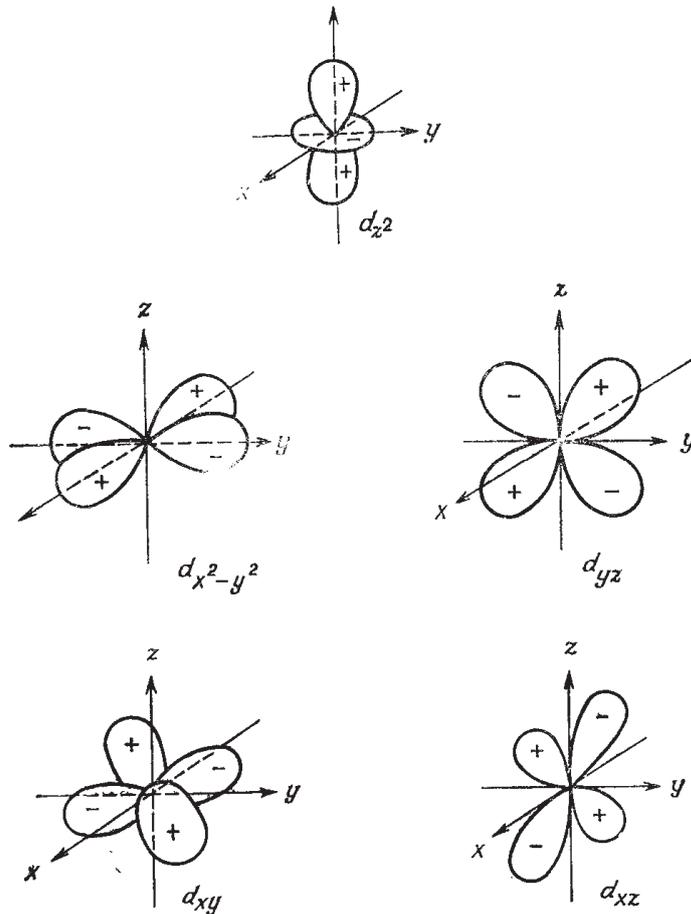


Рис. 2. Полярные диаграммы для d -орбиталей

Для атома иногда удобно пользоваться комплексной формой сферических гармоник, в которой Φ имеет общий вид

$$\Phi = e^{\pm im\varphi}. \quad (1.14)$$

Это особенно удобно, если исследуется взаимодействие между атомами и внешними магнитными полями. Нетрудно объяснить существование комплексных форм решений уравнения Шредингера. В первую очередь учтем, что

$$e^{\pm im\varphi} = \cos m\varphi \pm i \sin m\varphi, \quad (1.15)$$

так что комплексные функции можно получить подходящей комбинацией действительных функций. Затем напомним, что стоячие волны для любой колеблющейся системы всегда можно представить в виде комбинации бегущих волн (и наоборот). Описанные выше действительные формы сферических гармоник суть стоячие волны. Их легко представить себе наглядно. Комплексные формы – это бегущие волны, и их представить себе труднее.

Из выражения (1.14) видно, что комплексные функции нумеруются параметром m . В соответствии с выражением (1.15) и тем обстоятельством, что действительная форма волновых функций включает только синусы или косинусы аргументов, кратных φ , параметр m , так же как и l , должен быть целочисленным. Эти целые числа называют квантовыми числами. На основе их взаимосвязи с аналогичными величинами в боровской теории атома l называют азимутальным, а m – магнитным квантовыми числами. Указанные квантовые числа записывают в качестве индексов угловой части атомных волновых функций

$$\Theta_{lm}(\vartheta)\Phi_m(\varphi). \quad (1.16)$$

Это значит, что существует набор функций Φ_m , отличающихся значениями числа m , и набор функций Θ_{lm} различных для каждой пары чисел l и m . Допустимые значения m зависят от l для данного l величина m принимает $2l+1$ значений

$$l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l. \quad (1.17)$$

Эти $2l+1$ орбитали имеют одну и ту же энергию, если только атом не помещен во внешнее электрическое или магнитное поле, которое нарушает сферическую симметрию задачи. Набор решений уравнения Шредингера, которые имеют одну и ту же энергию, называют вырожденным набором.

Если $l = 0$, то m может принимать только значение 0. Если $l = 1$, то m может иметь значения 1, 0, -1 , что соответствует трем комплексным p -орбиталям. Если $l = 2$, то m равно 2, 1, 0, 1, -1 , -2 , и получаем набор из пяти комплексных d -орбиталей.

Для свободного атома s -орбитали не вырождены, p -орбитали трехкратно вырождены, d -орбитали пятикратно вырождены и т.д.

В отличие от угловых свойств атомных орбиталей, радиальные волновые функции $R(r)$ индивидуальны для каждого атома. Только в случае водорода или других одноэлектронных атомов (He^+ и т.д.) радиальные функции $R(r)$ могут быть точно представлены в виде простых аналитических функций. В других случаях они должны определяться численно или путем разложения в ряды. Однако радиальные функции для многоэлектронных атомов имеют много общего с функциями атома водорода, поэтому необходимо, прежде всего, определить радиальные функции атома водорода.

В данном рассмотрении интересны лишь те функции $R(r)$, которые могут описывать состояние электрона, связанного с протоном. Поэтому требуем, чтобы $R(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$. Это является еще одним граничным условием, налагаемым на решения уравнения Шредингера. Радиальные функции, которые удовлетворяют этому условию, имеют вид произведения конечного полинома P на экспоненту:

$$R_{nl}(r) = P(r)\exp(-kr). \quad (1.18)$$

Заметим, что экспонента спадает к нулю на бесконечности быстрее, чем возрастает полином любой конечной степени. Отметим также, что рассматриваемые решения характеризуются значениями числа l и еще одного квантового числа n . Число n определяется граничным условием на бесконечности и соответствует главному квантовому числу боровской теории. Число нулей радиальной волновой функции между точками $r = 0$ и $r = \infty$ есть $n-l-1$. Так как это число должно быть нулем или целым положительным, значения l

для данного целого n ограничены условием $l \leq n-1$. Каждой полной орбитали, т.е. произведению радиальной и угловой функций, принято приписывать индекс, представляющий собой комбинацию значения n и буквенного индекса, соответствующего данному значению l , т.е. $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ и т.д. Эти обозначения часто дополняют нижними индексами. Так, для обозначения трех действительных $3p$ -орбиталей используют символы $3p_x, 3p_y$ и $3p_z$, в то время как комплексные орбитали обозначают $3p_1, 3p_0$ и $3p_{-1}$. В последнем случае нижний индекс есть просто значение m .

Радиальные волновые функции атома водорода графически показаны на Рис. 3. Там же приведены плотности вероятностей, полученные возведением в квадрат волновой функции $(R_n)^2$ и умножением на r^2 . Последняя величина служит мерой вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра; множитель r^2 учитывает тот факт, что площадь поверхности сферической оболочки радиуса r пропорциональна r^2 , так что увеличение размера оболочки по мере удаления от ядра повышает вероятность нахождения электрона на расстоянии r .

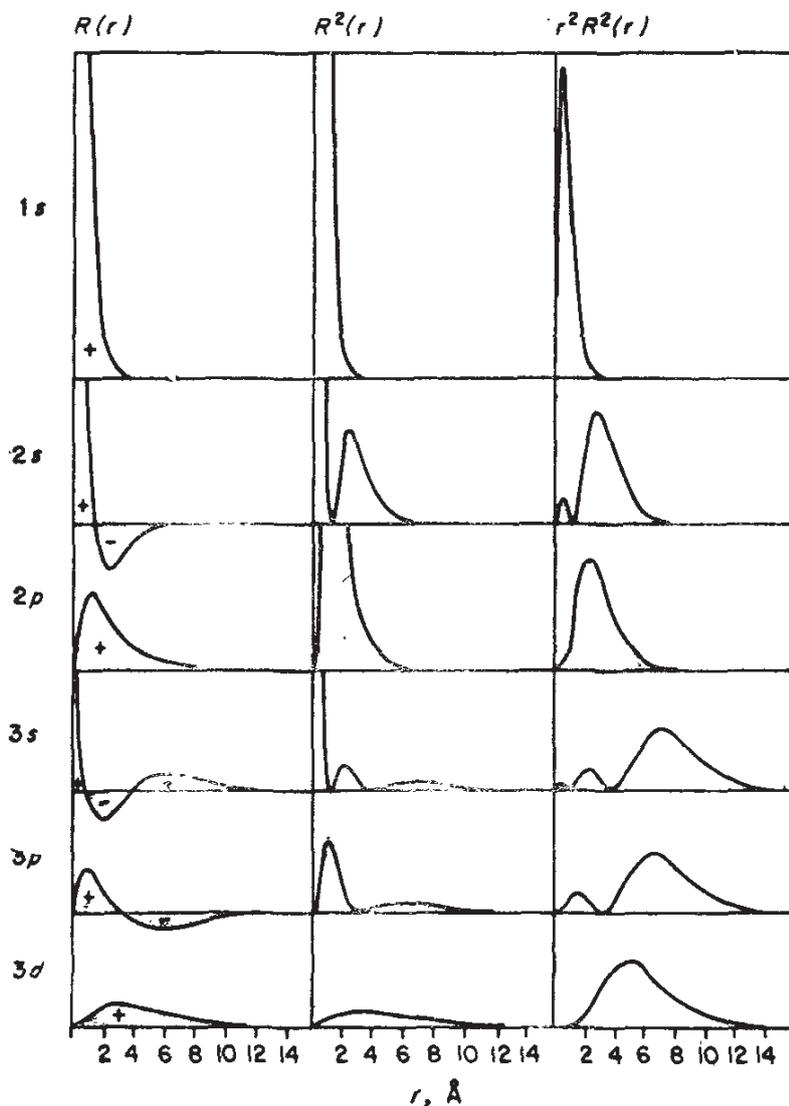


Рис. 3. Радиальные волновые функции и вероятности для $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей атома водорода. (Для каждой орбитали использован один и тот же масштаб по оси ординат, но разные масштабы для $R(r), R^2(r)$ и $r^2R^2(r)$)

К сожалению, представить графически картину полной орбитали невозможно. Поэтому для изображения орбиталей приняты такие же диаграммы, как на Рис. 1 и Рис. 2. Еще чаще дают просто сечение этих орбиталей в плоскости, проходящей через ядро или в виде, приведенном на Рис. 4. Последняя форма представления не имеет четкой теоретической основы, но обладают тем преимуществом, что ее легко изобразить графически и она позволяет создать общую картину узловых поверхностей для данной орбитали.

Наконец, отметим, что, так как волновые функции атомных орбиталей имеют области как положительных, так и отрицательных значений, то возникает вопрос о физическом смысле знака волновой функции. Все наблюдаемые свойства электрона выражаются через плотность вероятности ψ^2 , которая везде положительна. Однако знаки важны для понимания химической связи, поскольку, она обусловлена перекрыванием или интерференцией двух атомных орбиталей. В этом случае знаки определяют характер этой интерференции, точно так же, как и в случае интерференции световых волн.

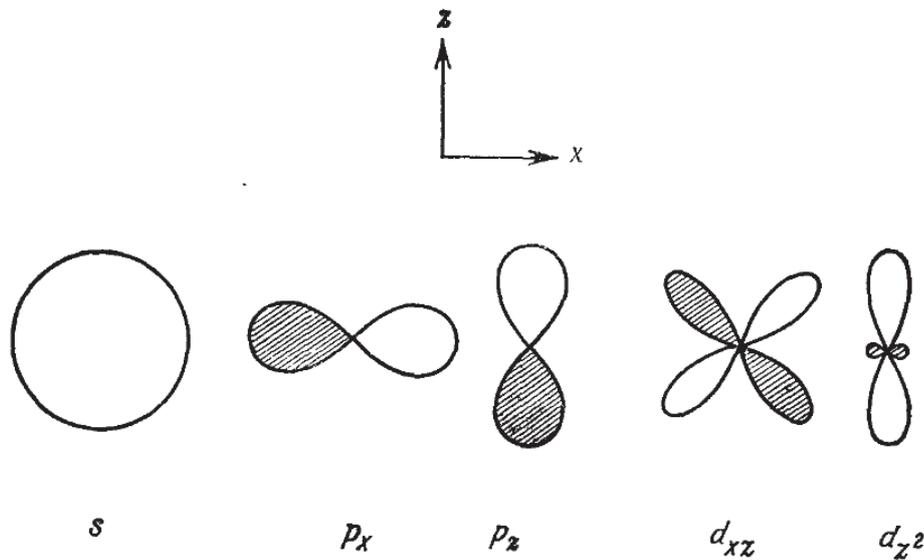


Рис. 4. Схематические полярные диаграммы для атомных s -, p - и d -орбиталей. (Области, отвечающие отрицательным значениям волновой функции, заштрихованы)

Для нахождения атомных орбиталей в многоэлектронном атоме рассмотрим электрон (позначим его номером 1) взаимодействующий с ядром заряда Ze и со всеми оставшимися электронами i . Величина потенциала, действующего на электрон с номером 1 в любой момент времени, зависит от его расстояния до ядра и от его расстояния до каждого из остальных электронов, т.е. от различных расстояний r_{1i} . Математически потенциал определяется формулой

$$V(r_1, r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{Z}{r_1} + \sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}} \right]. \quad (1.19)$$

Теперь, не вдаваясь в математические детали, проведем две символические операции, которые приведут к огромному упрощению математического аппарата и позволят дать определение орбитали в многоэлектронной системе. Формально усредним потенциал электронного отталкивания по положениям всех электронов i . В результате получим (черта означает усреднение):

$$V(\mathbf{r}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{Z}{r_1} + \overline{\sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}}} \right]. \quad (1.20)$$

Упрощение, которое при этом происходит, лучше всего видно из того, что V – теперь функция только положения электрона с номером 1.

Потенциал, даваемый формулой (1.20), не будет обязательно сферически-симметричным, так как электроны с номерами i не обязательно распределены сферически-симметрично вокруг ядра. Поэтому проведем второе усреднение по всем направлениям вектора \mathbf{r}_1 , что даст сферически-симметричный потенциал:

$$V(r_1) = \overline{V(\mathbf{r}_1)}. \quad (1.21)$$

Так как потенциал (1.21) сферически-симметричен, волновые функции электронов, движущихся в этом потенциале, можно представить, согласно выражению (1.5), в виде произведения радиальной функции и сферических гармоник Y , которые были уже рассмотрены для случая атома водорода. Сделанные упрощения позволили приближенно свести задачу к решению уравнения Шредингера вида

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \right) + V(r_1) \psi = E \psi. \quad (1.22)$$

Несмотря на упрощения, это уравнение не позволяет получить алгебраического решения, потому что $V(r_1)$, вообще говоря, довольно сложная функция r_1 . Однако можно получить приближенное решение с любой заданной степенью точности. Рассматриваемый метод называют *методом самосогласованного поля* (ССП). Он основан, прежде всего, на двойном усреднении, проведенном в формуле (1.21). Сама процедура усреднения не представляет затруднений, но, прежде чем провести ее, необходимо знать орбитали всех электронов, кроме орбитали электрона с номером 1. Однако, чтобы найти эти орбитали, нужно знать орбиталь электрона с номером 1, поскольку она нужна для расчета значений всех других $V(r_i)$, $i \neq 1$. Выход из этого замкнутого круга состоит в итерационной процедуре:

- 1) разумно выбрать вид орбитальных волновых функций для каждого электрона;
- 2) при помощи этих орбиталей определить усредненный потенциал в формуле (1.21) и в аналогичных выражениях для других электронов;
- 3) путем численного решения уравнения (1.22) найти набор орбитальных волновых функций ψ_k . Здесь не будут обсуждаться технические детали таких расчетов, заметим лишь, что их легко выполнить при помощи ЭВМ. Существует большое, вообще говоря, бесконечное, число решений уравнения (1.22). На практике обычно интересуются решениями, соответствующими низким энергиям. Энергия орбиталей будет обсуждена ниже более детально. Здесь лишь отметим, что, согласно (1.22), каждой орбитали ψ_k соответствует энергия E_k . При решении уравнения (1.22) на ЭВМ вначале определяются эти энергии, а затем соответствующие волновые функции;
- 4) теперь необходимо решить, на каких орбиталях находятся электроны. Как будет видно, для этого существуют определенные правила. Если требуется установить наименьшее по энергии основное состояние атома, то помещаем электроны на наименьшие по энергии орбитали, так чтобы это согласовалось с упомянутыми выше правилами;
- 5) и наконец, можно рассчитать новый усредненный потенциал электронного отталкивания, который, надеемся, ближе к истинному, чем тот, который был получен в п. 2 на основе первоначального выбора, сделанного в п. 1;
- 3а) проводим ту же процедуру, что и в п. 3, получаем новые орбитали ψ_k ;
- 4а) проводим ту же процедуру, что и в п. 4;
- 5а) проводим ту же процедуру, что и в п. 5, и т.д.

Из описанной выше процедуры видно, что она заключается в серии операций 3, 4, 5, проводимых циклическим образом, так что результаты одного цикла являются исходными данными для другого. Надеемся, что эта процедура сходится, т.е. что изменения

в решениях при каждом новом цикле становятся все меньше. После, скажем, 50 циклов различия в получаемых решениях уже не обнаруживаются, и достигается сходимость. Иногда это бывает и не так. Тогда приходится возвращаться к п. 1 и делать новый, более разумный выбор исходного приближения.

Самосогласованный аспект этого расчета состоит в том, что поле или потенциал, установленный в п. 5, приводит путем вычислений в п. 3 к набору орбиталей, который согласуется с этим полем. Орбитали самосогласованного поля (ССП-орбитали) многих атомов были рассчитаны в период 30–50-х годов в основном методами, разработанными Хартри и Фоком. Поэтому точные решения уравнения типа (1.22) обычно называют *орбиталями Хартри-Фока*. Начиная с 1950 г. прогресс в вычислительной технике позволил находить СПП-орбитали также и для молекул, но это сложнее, так как в случае многих ядер отсутствует полная сферическая симметрия потенциала.

Значительное число работ по теории валентности было основано на приближенных решениях уравнения (1.22), которые имеют простой аналитический вид. Наиболее широко применяют *слейтеровские орбитали или функции Слейтера*. Радиальные части таких функций имеют вид

$$R_n = r^{n-1} \exp(-\xi r), \quad (1.23)$$

где фактор ξ в показателе экспоненты зависит от атома и от квантового числа l . Несмотря на то, что были даны правила для выбора наилучших значений ξ , в настоящее время этими правилами пользуются значительно реже. Вместо них в Таблице 1 приведены значения, полученные путем точных расчетов для атомов элементов от Н до Ne. Из выражения (1.23) видно, что *слейтеровские 1s- и 2s-орбитали* имеют вид

$$R_{1s} = \exp(-\xi_1 r), \quad (1.24)$$

$$R_{2s} = r \exp(-\xi_2 r). \quad (1.25)$$

Таблица 1

Наилучшие атомные орбитальные экспоненты ξ для свободных атомов, фигурирующие в выражении (1.23)

Элемент	1s	2s	2p
Н	1,0		
He	1,6875	–	–
Li	2,6906	0,6396	–
Be	3,6848	0,9560	–
B	4,6795	1,2881	1,2107
C	5,6727	1,6083	1,5679
N	6,6651	1,9237	1,9170
O	7,6579	2,2458	2,2266
F	8,6501	2,5638	2,5500
Ne	9,6421	2,8792	2,8792

Если представить уравнение (1.24) на графике как функцию r , то для любого атома кривая будет очень похожа на его истинную 1s-орбиталь. Но функция R_{2s} , даваемая формулой (1.25), отличается от истинных 2s-волновых функций, так как она обращается в нуль при $r = 0$, а для истинных радиальных 2s-функций это не так. Однако, комбинируя *слейтеровские орбитали*, нетрудно образовать функцию, которая имеет качественно верное поведение. Например, для положительных k функция положительна при $r = 0$, имеет узел при некотором конечном значении r и спадает экспоненциально при $r \rightarrow \infty$ т.е. она ведет себя так же, как описанные ранее 2s-орбитали.

Более точные представления атомных орбиталей можно получить, комбинируя еще большее число функций типа (1.24).

Энергии атомных орбиталей водорода можно найти, зная длины волн λ его спектральных линий. По формуле Ридберга:

$$\lambda = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right], \quad (1.26)$$

где R – постоянная Ридберга. Перейдя в этом выражении к энергетическим единицам, получим:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcR \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]. \quad (1.27)$$

Применим теперь к процессу испускания фотона закон сохранения энергии, согласно которому энергия испущенного фотона $h\nu$ должна быть в точности равна энергии, потерянной атомом. Из решений уравнения Шредингера найдем уровни энергии атома и, пользуясь комбинационным принципом Ритца, получим искомые частоты переходов, взяв, согласно формуле (1.27), разности этих уровней энергии.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к уровням энергии, которые даются выражением (в единицах СИ)

$$E_{nl} = - \left(\frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \right) \frac{1}{n^2}. \quad (1.28)$$

Заметим, что это выражение зависит от главного квантового числа n , но не зависит от l . Вырождение всех l уровней для данных n , l уже было отмечено ранее как общее свойство всех атомов, обусловленное отсутствием выделенных направлений осей в пространстве. Вырождение по l для данного n представляется удивительным, и, действительно, это свойство лишь атома водорода или других одноэлектронных систем, таких, как He^+ , Li^{2+} и т.д.

Для атомов с более чем одним электроном орбитальные энергии зависят как от l , так и от n , хотя здесь нет простой связи между энергией и этими двумя квантовыми числами. Для одного и того же значения n энергия увеличивается с ростом l . Объяснение заключается в том, что с ростом l орбиталь все менее проникает в область вблизи ядра, так что эффективный экранированный заряд ядра, действующий на электрон, уменьшается.

Разность энергий между атомными орбиталями с одним и тем же n , но разными l является одним из важных факторов, определяющих периодическое изменение свойств элементов. Это существенно и для понимания энергий молекулярных орбиталей.

Наличие большого числа фундаментальных постоянных в формуле (1.28) для орбитальной энергии делает такого рода выражения весьма неудобными. Кроме того, ясно, что техника решения уравнения Шредингера никак не связана с конкретными значениями этих величин; так, если бы заряд электрона оказался несколько иным, то это не потребовало бы повторения заново всех расчетов атомных орбиталей. Поэтому в квантовой механике молекул приняты единицы, упрощающие вид соответствующих уравнений. Эти единицы называют *атомными единицами* (ат. ед.). Они определяются таким образом, чтобы масса и заряд электрона, а также $\frac{h}{2\pi}$ и $4\pi\epsilon_0$ были равны единице. Тогда выражение (1.28)

для энергии орбитали водорода принимает вид

$$E_{nlm} = - \frac{1}{2n^2}. \quad (1.29)$$

Единицу измерения энергии называют *хартри* (E_H). Она равна 27,21 эВ, или $2626 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Единица длины в атомной системе – *бор* (a_0). Она равна $0,5297 \text{ \AA}$ или $0,5299 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Ее выражение через фундаментальные постоянные в системе СИ имеет вид

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2}. \quad (1.30)$$

Величина a_0 равна радиусу $1s$ -орбитали в боровской теории атома водорода; это есть также среднее расстояние электрона от ядра для $1s$ -орбитали водорода. При измерении длины в борах радиальные волновые функции атома водорода (1.18) имеют простой вид в том смысле, что постоянная k , которая входит в показатель экспоненты, принимает значение n^{-1} , где n – главное квантовое число. В атомных единицах уравнение Шредингера принимает вид

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right) \psi = E \psi, \quad (1.31)$$

где ∇^2 представляет собой стандартное обозначение для комбинации частных производных:

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.32)$$

Поскольку величину $\frac{\hbar}{2\pi}$, обычно обозначаемую как \hbar , приняли равной 1, а \hbar имеет размерность энергия \times время, единицей времени будет не секунда, а $2,419 \cdot 10^{-17}$ с. За это время электрон на первой боровской орбите атома водорода проходит расстояние в один боровский радиус.

Оболочечная модель ядра

До настоящего времени мы не располагаем последовательной физической теорией ядра. Трудность построения такой теории связана в первую очередь с недостаточной полнотой и определенностью данных о ядерных силах. Сюда добавляются математические трудности, поскольку ядро является многочастичной квантовой системой с сильным взаимодействием. Поэтому на основе первичных физических принципов до сих пор рассматривалась структура только простейших ядер – дейтрона ${}^2\text{H}$, тритона ${}^3\text{H}$ и ${}^4\text{He}$. В случае более сложных ядер для систематизации опытных фактов и предсказания новых (хотя бы качественных) приходится прибегать к модельным представлениям. Каждая модель имеет ограниченную область применимости, т.е. может претендовать на приближенное описание только более или менее узкой области явлений. Из всего многообразия параметров, характеризующих атомное ядро, она учитывает, и притом в схематизированной форме, только некоторые, являющиеся для этой области явлений главными и определяющими, и пренебрегает влиянием всех остальных параметров. Конечно, возможность и правильность самого выбора определяющих параметров, в конце концов, доказывается сопоставлением результатов, к которым приводит принятая модель, с опытными фактами, на объяснение которых она претендует. Модель тем лучше, чем большее количество фактов она объясняет.

Модели ядра можно разделить на одночастичные, коллективные и обобщенные. В *одночастичных моделях* учитываются степени свободы, описывающие движение индивидуальных нуклонов; в *коллективных* – степени свободы, определяющие коррелированное движение всех нуклонов ядра. Одночастичные модели называют также *моделями независимых частиц*, коллективные – *моделями с сильным взаимодействием*. Если пользоваться наглядной терминологией физики сплошных сред, то можно сказать, что коллективные модели следует применять в тех случаях, когда средний свободный пробег каждого нуклона в ядре мал по сравнению с размерами самого ядра. В этом случае определяющее значение имеют частые и интенсивные взаимодействия каждого нуклона с его ближайшими соседями. В противоположном случае, когда средний свободный пробег нуклона

значительно больше размеров ядра, применяются одночастичные модели, в которых принимается, что нуклоны движутся независимо в некотором усредненном самосогласованном поле. Более трудным является случай, когда свободный пробег нуклона и размер ядра – величины одного порядка.

Таким образом, если пользоваться классическими представлениями, то в одночастичных и коллективных моделях о движении нуклонов в ядре вводятся противоположные и взаимно исключающие предположения. Допустимость обоих предположений в ядерной физике обосновывается тем, что на движение нуклонов в ядре нельзя буквально перенести представления, заимствованные из классической физики сплошных сред. Во-первых, потому, что в ядре, даже самом тяжелом, не так много частиц, чтобы без всяких оговорок оперировать с ним как со сплошной средой и использовать статистические методы. Во-вторых, и это главное, движение нуклона в ядре существенно квантовое.

Отметим, в частности, что в невозбужденном ядре согласно принципу Паули все нижние состояния заняты. При движении в ядре нуклон должен вытеснить другой одноименный нуклон из занимаемого им состояния и встать на его место. Но согласно квантовой механике такой обмен местами одноименных нуклонов не приводит к новому состоянию, а это не согласуется с представлениями классической физики. Кроме того, в некоторых одночастичных моделях ядра состояния ядра выражаются через одночастичные состояния не самих нуклонов, а квазичастиц. Введение же квазичастиц соответствует уже коллективному способу описания ядра. При таком понимании резкое разграничение моделей ядра на одночастичные и коллективные фактически утрачивается.

Комбинированием одночастичных и коллективных моделей получают *обобщенные модели ядра*, в которых одновременно принимаются во внимание как одночастичные, так и коллективные степени свободы, существенные для рассматриваемой группы явлений.

Подробное описание ядерных моделей с указанием областей и границ их применимости приводится в специальных руководствах по ядерной физике.

Одной из важнейших моделей строения ядра является *оболочечная модель*, которая позволяет объяснить периодичность свойств атомных ядер, подобную периодичности свойств атомов. Так, известно, что ядра, содержащие *магическое число* нейтронов или протонов (2, 8, 20, 50, 82 и 126 для нейтронов), и в особенности *дважды магические ядра*, выделяются среди остальных ядер особой прочностью. Кроме того, для ядер, содержащих магическое число протонов, характерна сферическая симметрия распределения зарядов в невозбужденных состояниях, т.е. отсутствие квадрупольных электрических моментов. В этом отношении магические ядра напоминают атомы инертных газов, характеризующиеся сферической симметрией, химической пассивностью и связанными с ней наибольшими энергиями ионизации. Однако зарядовые числа инертных атомов ($Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$), за исключением $Z = 2$, не совпадают с магическими числами для ядер.

Магические свойства ядер проявляются, прежде всего, в том, что энергия присоединения последнего нуклона (равная энергии его отделения) при образовании магического ядра аномально велика по сравнению с энергией присоединения последнего нуклона для предыдущих и последующих соседних нуклонов. Рассмотрим, например, ряд самых легких ядер ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_2\text{He}$, ${}^4_2\text{He}$ каждое из которых получается из предыдущего присоединением одного нейтрона или протона. Оказывается, что в этом случае энергии присоединения одного нуклона к предыдущему ядру соответственно равны 2,2; 5,5; 20,6 МэВ, т.е. резко возрастают по мере приближения к дважды магическому ядру ${}^4_2\text{He}$ ($Z = N = 2$). Однако при дальнейшем добавлении к ядру ${}^4_2\text{He}$ нейтрона или протона, т.е. при образовании ядер ${}^5_2\text{He}$ и ${}^5_3\text{Li}$, в обоих случаях энергия присоединения отрицательна, так что оба ядра

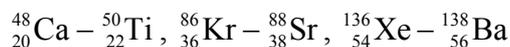
${}^5_2\text{He}$ и ${}^5_3\text{Li}$ неустойчивы и в природе не встречаются. Особая прочность дважды магического ядра ${}^4_2\text{He}$ проявляется также в том, что такие ядра (α -частицы) испускаются при α -распаде.

Увеличение энергии присоединения последнего нуклона по мере приближения к магическому ядру имеет место и для других ядер, хотя для тяжелых ядер оно выражено и не так резко, как для легких. При иллюстрации такого увеличения необходимо принять во внимание повышенную прочность стабильных ядер с четными числами нуклонов определенного типа по сравнению с нечетными числами нуклонов того же типа. А так как все магические числа четные, то приходится сравнивать только ядра с четным числом протонов или с четным числом нейтронов. В качестве примера укажем, что энергии присоединения протона к четно-четным ядрам ${}^8_4\text{Be}$ и ${}^{12}_6\text{C}$ соответственно равны $-0,18$ и $+1,9$ МэВ, тогда как для магического ядра ${}^{16}_8\text{O}$ энергия присоединения протона минимальна и составляет $0,6$ МэВ. Аналогичная картина наблюдается и в случае присоединения нейтрона к тем же ядрам. Эти факты и свидетельствуют о повышенной прочности магического ядра ${}^{16}_8\text{O}$ по сравнению с соседними четно-четными ядрами.

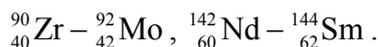
В случае тяжелых стабильных ядер, когда зарядовое число Z и число нейтронов N значительно отличаются друг от друга, приходится сравнивать ядра с четными числами протонов при неизменном числе нейтронов или ядра с четными числами нейтронов при неизменном числе протонов. Так, при переходе от $Z = 80$ к магическому числу $Z = 82$ энергия присоединения протона при всех N резко падает, что свидетельствует о повышенной стабильности ядра с магическим числом протонов $Z = 82$. Аналогичное явление имеет место в окрестности магического числа $N = 126$. Здесь также энергия присоединения нейтрона к ядру для всех Z резко уменьшается при переходе от ядра с $N = 124$ к магическому ядру с $N = 126$.

Магические свойства ядер проявляются и в относительной распространенности химических элементов. Большей распространенностью обладают стабильные ядра с магическими числами Z или N по сравнению с ядрами с соседними четными значениями этих чисел. Среди различных изотопов данного элемента обычно самым распространенным является изотоп со средним значением массового числа A . Исключение составляют случаи, когда среди изотопов элемента имеются изотопы, содержащие магические числа нейтронов $N = 50$ или $N = 82$. В этих случаях, как правило, самыми распространенными являются изотопы с $N = 50$ и $N = 82$, независимо от значения массового числа A .

Существует общее правило, что если наиболее тяжелый (или наиболее легкий) стабильный изотоп элемента с четным Z имеет N нейтронов, то наиболее тяжелый (или наиболее легкий) стабильный изотоп элемента с зарядовым числом $Z + 2$ имеет не меньше $Z + 2$ нейтронов. Однако существуют пять исключений из этого правила, в которых ядра указанного типа имеют одно и то же число нейтронов. Сюда относятся три пары наиболее тяжелых из сравниваемых изотопов:



и две пары наиболее легких:



Существование таких исключений указывает на более слабую связь для 29-, 51- и 83-го нейтронов по сравнению с обычной, а, следовательно, более сильную связь для 28-, 50- и 82-го нейтронов. Но последние два числа как раз и являются магическими, а число 28 также часто относят к магическим для нейтронов.

Отметим, наконец, некоторые закономерности α - и β -распада.

1. Все три радиоактивных семейства, встречающихся в природе, заканчиваются свинцом ${}_{82}\text{Pb}$, т.е. элементом с магическим числом $Z = 82$. Ядра с $Z < 82$ из числа встречающихся в природе, как правило, стабильны.

2. Энергия испускаемых α -частиц увеличивается с ростом Z , как и должно быть согласно полуэмпирической формуле Вейцеккера. Исключения составляют ядра с $Z = 84$, $N = 84$, $N = 128$, которые после α -распада переходят в магические ядра с $Z = 82$, $N = 82$, $N = 126$ и испускают при этом α -частицы с большей энергией по сравнению с соседними ядрами. Изотопы же полония ${}_{84}^{210}\text{Po}$ и ${}_{84}^{212}\text{Po}$ испускают также и длиннопробежные α -частицы.

3. Аналогичные результаты справедливы для максимальной энергии электронов, возникающих при β -распаде. Такая энергия достигает наибольшей величины при β -переходах с образованием магических ядер и наименьшей величины при β -распадах самих магических ядер.

Периодическую повторяемость свойств атомных ядер и многие другие экспериментальные факты, связанные с существованием магических ядер, и пытаются объяснить оболочечная модель ядра. Она строится по аналогии с теорией периодической системы химических элементов. Последняя, как известно, предполагает, что имеет смысл говорить не только о состоянии электронной оболочки в целом, но и о состоянии каждого электрона в отдельности. Каждый электрон независимо движется в самосогласованном центрально-симметричном поле, как если бы между электронами не существовало никакого взаимодействия. На самом деле взаимодействие есть, и отнюдь не слабое. Но оно эффективно учитывается посредством самосогласованного поля. Это поле образуется кулоновским полем ядра и усредненным электрическим полем всех электронов за исключением рассматриваемого. Этим и обеспечивается кажущаяся независимость движения электронов, при которой сохраняется энергия, а в силу центральной симметрии поля – и момент импульса отдельного электрона при его орбитальном движении. Это в свою очередь дает возможность характеризовать состояние каждого электрона квантовыми числами, что и делается при построении периодической системы химических элементов. Хотя такой способ учета взаимодействия электронов в атоме и представляется логически не совсем последовательным, но при построении теории периодической системы химических элементов он приводит к правильным результатам.

Казалось бы, что для ядра теория, построенная по аналогичной схеме, невозможна. Во-первых, потому, что у ядра нет силового центра для формирования центрально-симметричного самосогласованного поля, в котором двигались бы нуклоны. Во-вторых, в отличие от атомных оболочек, где электроны расположены далеко друг от друга, в ядре нуклоны упакованы очень плотно, а ядерные силы, действующие между ними, очень велики. По этим причинам средняя длина свободного пробега нуклона в ядре от столкновения до столкновения, если ее оценивать классически, порядку размеров самого ядра и даже меньше. При таких условиях, казалось бы, не имеет смысла говорить о регулярном независимом орбитальном движении нуклонов в ядре.

Однако в невозбужденном ядре нуклоны занимают все энергетически самые низкие состояния, а принцип Паули запрещает двум одинаковым нуклонам находиться в одном и том же квантовом состоянии (поскольку спин нуклона равен $1/2$). При столкновении двух нуклонов один из них должен терять энергию и перейти в энергетически более низкое состояние. А такой процесс невозможен, поскольку в невозбужденном ядре все такие состояния уже заняты. Если же потери энергии нет, то нуклоны просто обмениваются местами, а это совсем не меняет состояния ядра, как если бы вообще никакого столкновения не было. В результате если ядро находится в невозбужденном состоянии, то эффективно все это проявляется так, как будто бы средняя длина свободного пробега нуклона в ядре

стала больше и даже во много раз превосходила размеры самого ядра. В таком случае в нулевом приближении можно говорить как бы о независимом движении нуклонов в ядре. (Это справедливо и для квазичастиц.) Сильное же взаимодействие между нуклонами, а также малый радиус действия ядерных сил позволяют надеяться ввести центрально-симметричное нуклонное поле, в котором в нулевом приближении независимо и движутся нуклоны.

Шаткость приведенных соображений, конечно, не обеспечивает надежности теории, которая строится на их основе. Речь идет о рассматриваемой здесь оболочечной модели ядра. Тем не менее, такая модель была создана. В ней реальные силы, действующие между нуклонами, заменяются самосогласованным полем, в котором независимо друг от друга и движутся нуклоны, т.е. оболочечная модель ядра является одночастичной моделью. Конечно, по своей обоснованности и результатам она значительно уступает теории периодической системы химических элементов. Причина этого ясна из изложенного выше. Другая причина состоит в том, что в отличие от атома, где действуют детально изученные электрические силы, силы между нуклонами в ядре изучены еще очень мало. Поэтому самосогласованное поле в ядре мы вынуждены подбирать эмпирически, руководствуясь при этом только тем, чтобы возможно лучше согласовать результаты оболочечной модели с экспериментальными фактами. Приблизительное соответствие результатов оболочечной модели опытным фактам и должно рассматриваться как ее истинное обоснование.

С учетом электрических взаимодействий между нуклонами самосогласованные поля должны подбираться различно для протонов и нейтронов. Однако, как уже отмечалось, ядерные силы между протонами одинаковы с ядерными силами между нейтронами. Протоны отличаются от нейтронов дополнительными силами электрического отталкивания. А последние на малых расстояниях, на которых проявляются ядерные силы, в сотни раз слабее ядерных. Электрические силы, благодаря их дальнедействующему характеру, могут быть заметными только для самых тяжелых ядер. Поэтому в первом приближении можно учитывать только ядерные силы, пренебрегая электрическими. В этом приближении самосогласованные поля для протонов и нейтронов одинаковы. Это проявляется в том, что, как показывает опыт, магические числа протонов совпадают с магическими числами нейтронов. Поэтому в дальнейшем говорится о нуклонном самосогласованном поле, причем под нуклоном с равным основанием можно подразумевать как протон, так и нейтрон.

Замена реальных сил самосогласованным полем, одинаковым для всех нуклонов ядра, сводит задачу многих тел к задаче об одной частице, движущейся в этом самосогласованном поле. Соответствующий этому полю нуклонный потенциал, как уже сказано выше, подбирается эмпирически. Прежде всего, для сферических ядер самосогласованный нуклонный потенциал $V(r)$ должен быть сферически-симметричным. А из-за малости радиуса действия ядерных сил $V(r)$ приближенно должен меняться в зависимости от расстояния r до центра ядра аналогично плотности ядерного вещества. Для средних и тяжелых ядер принимается, что $V(r)$ приблизительно постоянен внутри ядра, а в окрестности границы последнего очень круто (по все же плавно) спадает практически до нуля. Для легких ядер самосогласованный потенциал по форме напоминает потенциал трехмерного осциллятора, т.е. внутри ядра $V(r)$ представляется приближенной формулой $V(r) = (1/2)kr^2$ с постоянным k . Разумеется, вне ядра $V(r) = 0$.

После выбора самосогласованного нуклонного потенциала задача сводится к решению одночастичного уравнения Шредингера. Посмотрим сначала, к каким магическим числам приводит предположение, что $V(r)$ представляется потенциалом трехмерного

гармонического осциллятора. Представляя V в форме $V(r) = (1/2)k(x^2 + y^2 + z^2)$ видим, что в уравнении Шредингера переменные x, y, z разделяются, так что надо решить три одинаковых уравнения Шредингера для одномерного гармонического осциллятора, отличающиеся одно от другого только обозначениями независимых переменных. Энергия одномерного гармонического осциллятора в стационарном состоянии равна $E_x = (n_x + 1/2)\hbar\omega$, и аналогично для y и z . Полная энергия трехмерного осциллятора представится в виде $E = E_x + E_y + E_z = (n_x + 3/2)\hbar\omega$, где $n = n_x + n_y + n_z$, причем все квантовые числа n_x, n_y, n_z могут принимать только целые положительные значения и нуль. Самое существенное для нашей задачи состоит в том, что уровни энергии трехмерного осциллятора вырождены. Кратность вырождения (без спина) равна $(1/2)(n+1)(n+2)$. Одному и тому же значению n соответствуют различимые состояния, отличающиеся одно от другого значениями квантовых чисел n_x, n_y, n_z (а также проекции спина, которая может быть равна либо $+1/2$, либо $-1/2$).

Естественно принять, что каждому значению n соответствует определенная оболочка ядра. Если учесть спин, то число состояний надо удвоить. Поэтому в модели трехмерного гармонического осциллятора числа нуклонов в последовательных оболочках должны были бы иметь значения 2, 6, 12, 20, 30, 42. Соответствующие магические числа получаются прибавлением каждого из этих чисел к сумме предыдущих. Таким образом, при рассматриваемой форме потенциала магические числа должны были бы иметь значения 2, 8, 20, 40, 70, 112. Первые три числа совпадают с экспериментально установленными. Но остальные числа отличаются от экспериментально найденных значений магических чисел 50, 82, 126.

Указанное расхождение естественно отнести за счет неправильного выбора формы самосогласованного нуклонного потенциала и неучета **Is**-связи. При другом выборе этого потенциала разделение переменных в декартовых координатах при решении уравнения Шредингера уже не получится. Но разделение переменных останется в сферической системе координат, независимо от формы самосогласованного нуклонного потенциала, лишь бы только последний был сферически-симметричным. Возможные стационарные состояния нуклона в этом случае можно характеризовать совершенно так же, как это делается в случае одноэлектронных атомов, а именно четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом n , орбитальным квантовым числом l , квантовым числом j полного момента, слагающегося из орбитального и спинового, и квантовым числом m_j , которое определяет проекцию полного момента на избранное направление. Возможность такого описания состояния нуклона в ядре обеспечивается именно сферически-симметричной формой самосогласованного нуклонного потенциала, в силу которой для каждого нуклона имеет место сохранение орбитального и полного моментов импульса.

Главное квантовое число n может принимать целочисленные значения 1, 2, 3, ... Оно на единицу больше числа узлов радиальной волновой функции ядра. В частности, при $n = 1$ радиальная волновая функция совсем не имеет узлов. Следовательно, в случае ядра главное квантовое число имеет иной смысл, чем в атомной физике. (В случае атома квантовое число, определяющее число узлов радиальной волновой функции, называется радиальным и обозначается через n_r , а главное квантовое число определяется выражением $n = n_r + l + 1$) Как и в атомной спектроскопии, состояния с $l = 0, 1, 2, \dots$ обозначаются соответственно через s, p, d, f и далее по алфавиту. Число j при заданном $l \neq 0$ может принимать два значения, $l + 1/2$ и $l - 1/2$, в зависимости от ориентации спина нуклона: по орбитальному моменту или против него. При $l = 0$ возможно только единственное значение

$j=1/2$. При заданном j квантовое число m_j , может принимать все значения: $-j$, $-(j-1)$, ..., $+(j-1)$, $+j$, т.е. всего $2j+1$ значений.

Для обозначения стационарных состояний нуклона применяется символика, аналогичная той, которая употребляется в атомной физике. На первом месте в качестве коэффициента ставится главное квантовое число n , затем (для определения l) идет одна из букв s, p, d, \dots с индексом внизу, который обозначает квантовое число j . Например, символ $2d_{5/2}$ означает состояние, у которого $n=2$, $l=2$, $j=5/2$. Заметим, что ввиду сферической симметрии самосогласованного нуклонного потенциала энергия нуклона от квантового числа m_j , не зависит.

В невозмущенном состоянии ядра с числом протонов Z и числом нейтронов N , согласно принципу Паули, должны быть заполнены все Z энергетически самых низких протонных состояний и все N также энергетически самых низких нейтронных состояний. Поскольку энергия не зависит от m_j , каждый энергетический уровень характеризуется квантовыми числами n, l и j . Энергетические уровни нуклона, как требует опыт, надо сгруппировать в оболочки. Оболочками называются совокупности близких по энергии уровней, разделенных энергетическими интервалами, значительно превышающими расстояния между энергетическими уровнями внутри самих оболочек. Ядра с полностью застроенными протонной или нейтронной оболочками являются магическими. Действительно, на ядрах с полностью застроенными нуклонными оболочками должно происходить резкое увеличение энергии отделения нуклона от ядра. А это как раз то свойство, которое выделяет магические ядра среди остальных. Несовпадение ядерных магических чисел с порядковыми номерами атомов благородных газов, у которых также застроены электронные оболочки, связано с отличием самосогласованного поля ядра от соответствующего поля электронной оболочки атома.

Нуклонный самосогласованный потенциал надо подобрать так, чтобы получилась оболочечная структура, соответствующая опытным данным. При этом недостаточно ограничиться зависимостью самосогласованного поля от радиуса r . Надо еще учесть спин-орбитальное взаимодействие. На это в 1949 г. независимо друг от друга обратили внимание Мария Гепперт-Майер (1900–1972) и Х. Йенсен (1907–1973), разработавшие наиболее удачный вариант оболочечной модели ядра. Спин нуклона может быть направлен либо по орбитальному моменту, либо против него. В первом случае энергетические уровни спускаются ниже, во втором поднимаются выше. Этот сдвиг надо подобрать так, чтобы получилась правильная последовательность наблюдаемых магических чисел, что и было сделано Гепперт-Майер и Йенсеном. Спин-орбитальное взаимодействие математически учитывается выбором гамильтониана \hat{H} в уравнении Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$. Этот гамильтониан выбирают в виде

$$\hat{H} = V(r) + U(r)\mathbf{s}\mathbf{l}, \quad (1.33)$$

где \mathbf{s} – вектор спина нуклона, \mathbf{l} – его орбитальный момент. Как уже указывалось выше, векторы \mathbf{s} и \mathbf{l} могут быть либо параллельны, либо антипараллельны. Потенциал $V(r)$ имеет вид ямы с практически плоским дном, круто поднимается вблизи ее границы, а затем быстро и плавно обращается в нуль; $V(r)$ – центрально-симметричный потенциал, более слабый, чем $V(r)$. По аналогии с атомом обычно полагают

$$U(r) = b \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (1.34)$$

где постоянная b называется постоянной спин-орбитального взаимодействия. На основе нуклонного самосогласованного потенциала вида (1.34) и была разработана оболочечная модель ядра.

Расположение энергетических уровней нуклона, каким оно получается в результате решения уравнения Шредингера с простейшим эмпирически подобранным гамильтонианом вида (1.33), представлено в Таблице 2, В каждой строке приведены состояния нуклонов, входящих в определенную оболочку. Энергии состояния (отрицательные) растут слева направо. Нумерация оболочек начинается с оболочки I и растет для последующих оболочек. В предпоследнем столбце указаны числа нуклонов в каждом состоянии (определяемые числом j) и в каждой оболочке, а в последнем – полное число нуклонов (протонов и нейтронов в отдельности) в ядре, заканчивающемся застроенной оболочкой. Расположение энергетических уровней и их группирование в оболочки приведено также на Рис. 5. Отсчет энергии на Рис. 5 ведется от дна потенциальной ямы. Таблица и рисунок относятся к любому типу нуклонов: как к протонам, так и к нейтронам. Обращаем внимание на расщепление уровня с определенным l на два подуровня с $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием. Это расщепление растет с увеличением квантового числа l . Уже при $l = 3$ расщепление $1j$ -состояния на $1j_{7/2}$ и $1j_{5/2}$ столь значительно, что обнаруживается повышенная стабильность ядра с числом нуклонов 28. Поэтому иногда при рассмотрении некоторых свойств ядер число 28 относят к магическим, хотя на нем и не оканчивается заполнение протонной или нейтронной оболочки. Из-за известной неопределенности в выборе эмпирических потенциалов $V(r)$ и $U(r)$ в гамильтониане (1.33) распределения квантовых состояний по энергетическим уровням в различных литературных источниках слегка отличаются друг от друга. Здесь приведено одно из возможных распределений.

Таблица 2

Энергетические уровни нуклона

Оболочки	Состояния	Число нуклонов в оболочке	Число нуклонов в ядре
I	$1s_{1/2}$	2	2
II	$1p_{3/2} 1p_{1/2}$	$4+2=6$	8
III	$1d_{5/2} 1d_{3/2} 2s_{1/2}$	$6+4+2=12$	20
IV	$1f_{7/2} 1f_{5/2} 2p_{3/2} 2p_{1/2} 1g_{3/2}$	$8+6+4+2+10=30$	50
V	$1g_{7/2} 2d_{5/2} 1h_{11/2} 2d_{3/2} 3s_{1/2}$	$8+6+12+4+2=32$	82
VI	$2f_{7/2} 1h_{9/2} 1i_{13/2} 3p_{3/2} 2f_{5/2} 3p_{1/2}$	$8+10+14+4+6+2=44$	126

Успехи оболочечной модели ядра при объяснении магических чисел явились исторически первым и самым важным аргументом в пользу признания этой модели. Но оболочечная модель объясняет и некоторые другие факты. Сюда относятся, например, предсказания спинов и четностей ядер, а также вычисление их магнитных моментов.

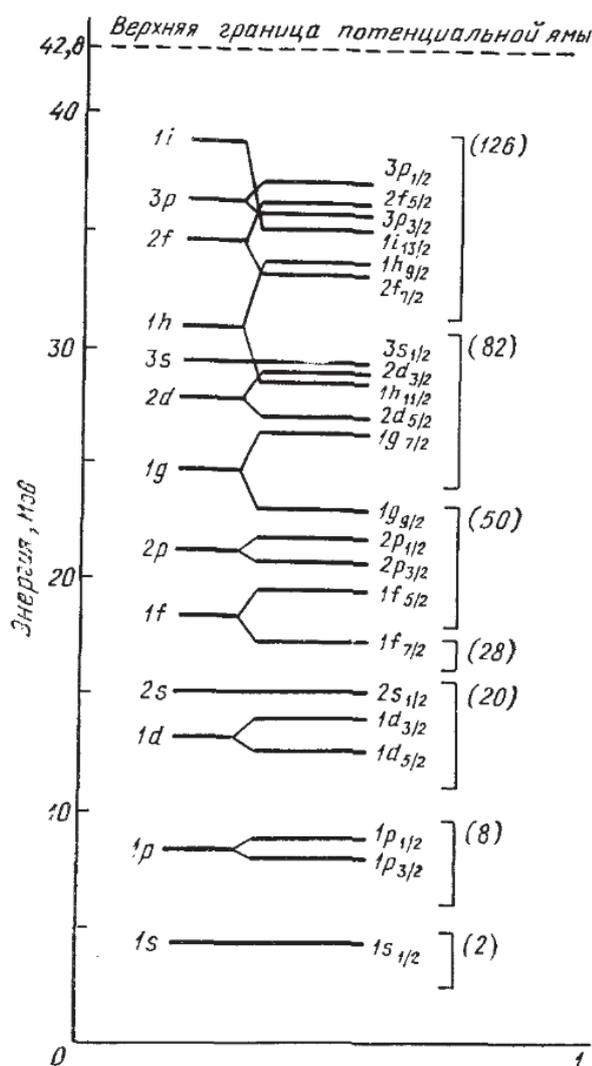


Рис. 5. Энергетические уровни нуклона

Ядерные реакции

В самом широком смысле слова ядерной реакцией называется процесс, возникающий в результате взаимодействия нескольких (как правило, двух) сложных атомных ядер или элементарных частиц. Под это определение подходит и упругое рассеяние частиц, например нуклона на нуклоне, т.е. такое рассеяние, при котором не образуются новые частицы и не происходит их возбуждения, а происходит лишь перераспределение энергии и импульса между ними. При неупругом рассеянии также не возникают новые частицы, но, по крайней мере, одна из них переходит в возбужденное состояние.

Здесь же, рассмотрим ядерные реакции только в узком смысле. В таких реакциях среди исходных частиц обязательно имеется, по крайней мере, одно ядро. Оно сталкивается с другим ядром или элементарной частицей, в результате чего происходит ядерная реакция, и образуются новые частицы.

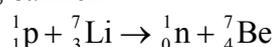
Как правило, ядерные реакции идут под действием ядерных сил. Но могут быть и исключения из этого правила. Например, процесс расщепления ядра под действием γ -квантов высоких энергий или быстрых электронов есть ядерная реакция, но она происходит под действием электромагнитных, а не ядерных сил, так как ядерные силы на фотоны и электроны не действуют. Точно так же к ядерным реакциям в широком смысле отно-

ются процессы, возникающие при столкновениях нейтрино с другими частицами, но они совершаются под действием слабых сил.

Ядерные реакции могут происходить в естественных условиях (например, в недрах звезд или в космических лучах). Но их изучение обычно производится в лабораторных условиях на экспериментальных установках, в которых заряженные частицы ускоряются с помощью ускорителей. В этих случаях более тяжелые частицы обычно покоятся и называются частицами мишени, а более легкие налетают на них в составе ускоренного пучка. В ускорителях на встречных пучках частицы движутся навстречу друг другу, так что их деление на частицы мишени и частицы пучка теряет смысл. Кроме того, мишень не может состоять из нейтронов и большинства элементарных частиц, так как не существует способов приготовления таких мишеней.

Ускорением достигается сближение частиц (двух ядер, ядра и нуклона и т.д.) на расстояния порядка 10^{-13} см, на которых начинают действовать ядерные силы. Энергия налетающей положительной частицы должна быть порядка или больше высоты кулоновского потенциального барьера ядра (для однозарядной частицы и средних ядер порядка 10 МэВ, а для легких ядер меньше). В этих случаях ядерная реакция, как правило, и осуществляется за счет ускорения бомбардирующей частицы на ускорителе. Энергия частицы может быть и меньше высоты кулоновского барьера, как это было в классических опытах Кокрофта (1897–1967) и Уолтона (р. 1903), которые в 1932 г. впервые осуществили искусственное расщепление ядер лития путем бомбардировки их ускоренными протонами. Но в их опытах проникновение протона в ядро лития происходило путем туннельного перехода через кулоновский потенциальный барьер. Вероятность такого процесса, разумеется, очень мала. Для отрицательно заряженных и нейтральных частиц кулоновский барьер не существует, и ядерные реакции могут протекать даже при тепловых энергиях налетающих частиц.

Наиболее универсальная и наглядная запись ядерных реакций заимствована из химии. Слева пишется сумма исходных частиц, затем ставится стрелка, а за ней сумма конечных продуктов реакции. Например, запись



означает ядерную реакцию, возникающую при бомбардировке изотопа лития ${}_3^7\text{Li}$ протонами, в результате которой возникают нейтрон и изотоп бериллия ${}_4^7\text{Be}$.

Ядерные реакции в узком смысле часто записывают в более короткой символической форме: $A(a, bcd\dots)B$, где A – ядро мишени, a – бомбардирующая частица, $bcd\dots$ – испускаемые в ядерной реакции частицы, B – остаточное ядро (в скобках после запятой записывают более легкие продукты реакции, вне – более тяжелые). Например, приведенная выше реакция может быть записана так: ${}^7\text{Li}(p, n){}^7\text{Be}$. Запись ${}^{40}\text{Ca}(\gamma, pn){}^{48}\text{K}$ означает выбивание из ядра ${}^{40}\text{Ca}$ протона и нейтрона под действием γ -кванта, в результате чего образуется ядро калия ${}^{38}\text{K}$. Часто применяют и еще более короткую запись, указывая только легкие частицы и не указывая ядра, участвующие в реакции. Например, запись (p, n) означает выбивание нейтрона из какого-то ядра под действием протона.

Ядерная реакция часто может идти несколькими способами. Совокупность сталкивающихся частиц в определенном квантовом состоянии называется входным каналом ядерной реакции. Частицы, рождающиеся в результате ядерной реакции в определенных квантовых состояниях, образуют выходной канал ядерной реакции.

Количественное описание ядерных реакций с квантовомеханической точки зрения может быть только статистическим, т.е. таким, в котором принципиально можно говорить лишь о вероятностях различных процессов, характеризующих ядерную реакцию. Например, реакция $a + A \rightarrow b + B$, в начальном и конечном состояниях которой имеются по две частицы, в этом смысле полностью характеризуется *дифференциальным эффективным*

сечением рассеяния $d\sigma/d\Omega$ внутрь телесного угла $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, где ϑ и φ – полярный и азимутальный углы вылета одной из частиц (обычно легкой), причем угол отсчитывается от направления движения налетающей частицы. Зависимость дифференциального эффективного сечения от углов ϑ и φ называется угловым распределением частиц, образующихся в реакции. Интегральным или полным сечением, которым характеризуется интенсивность реакции, называется дифференциальное эффективное сечение, проинтегрированное по всем значениям углов ϑ и φ :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (1.35)$$

Если налетающая частица и частицы мишени не имеют спинов или ориентированы хаотически, то все процессы аксиально-симметричны относительно направления движения частицы. В частности, в этом случае $d\sigma/d\Omega$ зависит только от полярного угла ϑ и можно написать $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$. Подавляющее большинство экспериментальных исследований выполняется в лабораторной системе координат (ЛС), т.е. системе, в которой мишень покоится. В теоретических исследованиях удобнее система центра масс (СЦМ), или система центра инерции (СЦИ), в которой суммарный импульс сталкивающихся частиц равен нулю. Результаты, полученные в СЦМ, можно пересчитать в ЛС, на чем мы останавливаться не будем. В ядерных реакциях в узком смысле слова масса налетающей частицы обычно много меньше массы ядра. В этом случае при нерелятивистских движениях центр масс практически совпадает с центром тяжелой частицы, так что обе системы координат фактически совпадают. Но при сверхвысоких скоростях налетающей частицы (почти совпадающих со скоростью света), когда ее кинетическая энергия значительно превосходит сумму энергий покоя обеих сталкивающихся частиц, системы ЛС и СЦМ уже сильно отличаются одна от другой.

При более детальной количественной характеристике ядерной реакции, идущей по нескольким каналам, вводят *дифференциальные и интегральные сечения* для отдельных каналов реакций. Для множественных процессов важное значение имеют так называемые *инклюзивные сечения*, определяющие вероятность появления в данном столкновении какой-либо определенной частицы или группы частиц.

Допустим теперь, что спины частиц, участвующих в реакции, не равны нулю. Если они как-то упорядочены, то частицы называются поляризованными. Так, поляризация света связана с ориентацией спинов фотонов. Частица с ненулевой массой покоя и спином I имеет $2I + 1$ квантовых состояний, отвечающих различным значениям проекции спина на некоторое направление. Состояние частицы представляет собой суперпозицию этих состояний. Если коэффициенты суперпозиции полностью определены (чистое состояние), то говорят, что частица полностью поляризована. Если же они определены не полностью, а заданы некоторыми статистическими характеристиками (смешанное состояние), то говорят о частичной поляризации. В этом случае для характеристики состояния поляризации вводят вектор поляризации, модуль которого называется просто поляризацией и измеряется в процентах. Сам вектор поляризации равен среднему значению спина, деленному на максимальное значение его проекции. Если вектор поляризации не параллелен импульсу налетающей частицы, то угловое распределение частиц после реакции может оказаться не аксиально-симметричным, т.е. может зависеть от азимутального угла φ . Но и при отражении или рассеянии неполяризованного пучка частиц на неполяризованной мишени может возникнуть поляризация. Это явление, напоминающее поляризацию, возникающую при отражении естественного света от изотропных диэлектриков, используется для получения поляризованных частиц. Оказывается, что вектор поляризации частиц перпендикулярен к плоскости рассеяния.

Наглядно *эффективное сечение* можно рассматривать как эффективную площадь мишени, попадая в которую частица вызывает требуемую реакцию. Но из-за волновых и квантовых свойств частиц такое толкование имеет ограниченную область применимости. В частности, для квантовой частицы существует ненулевая вероятность пройти без отклонения в сторону через область, в которой на нее действуют силы. Тогда действительное полное эффективное сечение окажется меньше поперечного сечения области, в которой происходит взаимодействие. В этом случае, по аналогии с оптикой, ядро-мишень называют частично прозрачным или серым.

Из-за волновых свойств частиц невозможно и чисто неупругое рассеяние, при котором рассеивающее тело только поглощает все падающие на него частицы. В противном случае за телом появилась бы резкая тень, что невозможно. Тень обязательно размывается из-за дифракции. А это означает, что появятся частицы, отклонившиеся в сторону, т.е. поглощение будет сопровождаться еще упругим рассеянием. Это рассеяние ввиду своего происхождения называется дифракционным.

Сечения ядерных реакций σ зависят от энергии E вылетающей частицы, типа ядерной реакции, углов вылетов и ориентации спинов частиц – продуктов реакции. Величина σ колеблется в пределах $10^{-27} \div 10^{-21}$ см². Если длина волны де Бройля λ налетающей частицы мала по сравнению с радиусом ядра R , то применимы методы геометрической оптики. В этом случае (для нерезонансных реакций и непрозрачных ядер) эффективное сечение реакции определяется геометрическим поперечным сечением ядра: $\sigma \approx \pi R^2$. На это соотношение, разумеется, нельзя смотреть как на точное. Действительно, сечение σ есть точная, статистически определенная величина, тогда как в определении радиуса ядра R содержится известный элемент неопределенности и условности. Это, в частности, проявляется в том, что с изменением скорости налетающей частицы меняется и эффективное сечение реакции. При малых скоростях, когда $\lambda \gg R$, методы геометрической оптики уже неприменимы. Величиной, определяющей сечение реакции, становится главным образом λ , а не R . Ведь обе величины R и λ , как имеющие размерность длины, входят в формулы, определяющие эффективное сечение реакции.

Для суждения о том, какая из этих двух величин является определяющей в том или ином конкретном случае, представляет интерес определить энергию E бомбардирующего нуклона, при которой $R = \lambda$. Для этого замечаем, что $E = p^2/2m$, где m – масса нуклона, $p = \hbar/\lambda$, так что при условии $\lambda = R$ получим

$$p = \hbar/R, \quad E = \hbar^2/2mR^2. \quad (1.36)$$

С учетом того, что радиус ядра $R = r_0 A^{1/3}$:

$$E = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2 A^{2/3}} = \frac{(\hbar c)^2}{2\pi m c^2 r_0^2 A^{2/3}}, \quad (1.37)$$

где A – массовое число. После подстановки числового значения $r_0 = (1,2 - 1,5) \cdot 10^{-13}$ см:

$$E \approx 10/A^{2/3} \text{ МэВ}. \quad (1.38)$$

В реальных физических опытах далеко не всегда удается непосредственно измерить само дифференциальное или интегральное эффективное сечение реакции. Непосредственно измеряемой величиной является выход реакции. *Выходом ядерной реакции W* называется доля частиц пучка, испытавших ядерное взаимодействие с частицами мишени. Если S – площадь поперечного сечения пучка, а I – плотность его потока, но на такую же площадь мишени ежесекундно падает $N = IS$ частиц. Из них в одну секунду в среднем реагирует $\Delta N = ISn\sigma$ частиц, где σ – эффективное сечение реакции частиц пучка, а n – концентрация ядер в мишени. Таким образом,

$$W = \frac{\Delta N}{N} = \sigma n. \quad (1.39)$$

При рассмотрении ядерных реакций, как и других процессов, обсуждающихся в ядерной физике, используются следующие точные *законы сохранения*:

- 1) закон сохранения энергии;
- 2) закон сохранения импульса;
- 3) закон сохранения момента импульса;
- 4) закон сохранения электрического заряда;
- 5) закон сохранения барионного заряда;
- 6) закон сохранения лептонных зарядов.

Кроме того, используются и другие законы сохранения, а именно:

- 7) при пренебрежении слабым взаимодействием – закон сохранения четности волновой функции;
- 8) при пренебрежении электромагнитным взаимодействием – закон сохранения изотопического спина.

Законы сохранения позволяют предсказать, какие из мысленно возможных реакций могут действительно осуществляться, а какие невозможны или, как говорят, «запрещены» в силу невыполнения одного или нескольких законов сохранения. В этом отношении применительно к ядерным реакциям законы сохранения играют особо важную роль.

Начнем с *законов сохранения энергии и импульса*. Для процесса столкновения двух частиц эти законы в релятивистской форме можно записать так:

$$E_{1\text{ рел}} + E_{2\text{ рел}} = E'_{1\text{ рел}} + E'_{2\text{ рел}} + \dots + E'_{n\text{ рел}}, \quad (1.40)$$

$$\mathbf{p}_{1\text{ рел}} + \mathbf{p}_{2\text{ рел}} = \mathbf{p}'_{1\text{ рел}} + \mathbf{p}'_{2\text{ рел}} + \dots + \mathbf{p}'_{n\text{ рел}}, \quad (1.41)$$

где величины без штриха обозначают релятивистские энергии и импульсы частиц до столкновения, а штрихованными буквами обозначены те же величины для частиц, образовавшихся в результате столкновения. Разумеется, соотношения (1.40) и (1.41) написаны в любой инерциальной системе отсчета. В частности, в лабораторной системе отсчета, когда частица 2 до столкновения неподвижна, $\mathbf{p}_{2\text{ рел}} \equiv \mathbf{p}_{2\text{ нерел}} = 0$, а в системе центра масс $\mathbf{p}_{1\text{ рел}} + \mathbf{p}_{2\text{ рел}} = 0$.

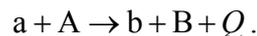
В экспериментальных исследованиях под энергией частицы всегда понимают ее кинетическую энергию $E \equiv E_{\text{кин}} = E_{\text{рел}} - mc^2$, где m – масса покоя частицы. Для безмассовых частиц $E_{\text{кин}}$ и $E_{\text{рел}}$ тождественно совпадают. В этом случае нерелятивистского приближения не существует. Вычитая из (1.40) соответствующие энергии покоя, получим

$$E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 + \dots + E'_n + Q, \quad (1.42)$$

где

$$Q = (m'_1 + m'_2 + \dots + m'_n)c^2 - (m_1 + m_2)c^2. \quad (1.43)$$

Величина Q представляет собой энергию, выделяющуюся в результате реакции. Ее, как и в химии, часто включают в уравнение самой реакции. Например, реакция $A(a, b)B$ в более полной форме записывается так:



Это равенство означает, что если покоящиеся частицы a и A вступают в реакцию друг с другом, то частицы b и B получаются не в состоянии покоя, а в состоянии, в котором их суммарная кинетическая энергия равна Q . В химии величина Q называется *теплотой реакции*. В ядерной физике ее принято называть *энергией реакции*.

Реакция называется *экзотермической*, если $Q > 0$, т.е. если она идет с выделением энергии. При этом в соответствии с (1.43) под энергией всегда понимается кинетическая энергия. Если же $Q < 0$, то реакция идет с поглощением энергии и называется *эндотермической*.

ческой. Очевидно, всякая реакция, обратная экзотермической, будет эндотермической. Можно не вводить отрицательных энергий, а воспользоваться обозначением $Q_{\text{энд}} = -Q$. Положительную величину $Q_{\text{энд}}$ условимся называть энергией эндотермической реакции.

Экзотермическая реакция может идти при сколь угодно малой энергии сталкивающихся частиц. Напротив, эндотермическая реакция может идти только тогда, когда энергия сталкивающихся частиц превосходит некоторое минимальное значение. Это минимальное значение энергии, начиная с которого эндотермическая реакция может идти, называется порогом реакции. Существенно заметить, что порог реакции измеряется всегда в лабораторной системе координат, в которой частица-мишень покоится. Что касается величины $Q_{\text{энд}}$, то она связана только с относительным движением реагирующих частиц. Кинетическая энергия, связанная с движением центра масс системы частиц, сохраняется и в реакции не участвует. Напротив, она оказывает существенное влияние на величину $E_{\text{пор}}$. Поэтому порог реакции $E_{\text{пор}}$, вообще говоря, не совпадает с энергией эндотермической реакции Q .

Возьмем, например, две одинаковые частицы, движущиеся навстречу друг другу с одинаковыми, но противоположно направленными скоростями. В этом случае центр масс системы находится в покое. Он останется в покое и после столкновения. Пусть в результате столкновения частицы сливаются в одну частицу (неупругое столкновение). Она будет находиться в состоянии покоя. На образование этой частицы затрачивается энергия, равная сумме кинетических энергий сталкивающихся частиц. Предположим, что это – минимальная энергия, при которой слияние частиц возможно. Тогда реакция будет эндотермической и будет иметь порог. Пусть теперь одна частица покоится, а другая на нее налетает с той же относительной скоростью. Тогда реакция и энергия эндотермической реакции останутся прежними, но не вся начальная кинетическая энергия пойдет на превращение. Останется еще кинетическая энергия движения центра масс. Таким образом, порог реакции больше энергии эндотермической реакции.

Найдем связь между порогом и энергией эндотермической реакции в общем случае, когда сталкивающиеся частицы, а также частицы, образующиеся в результате реакции, движутся с релятивистскими скоростями. Будем предполагать, что в лабораторной системе неподвижна частица 2 (мишень), а частица 1 движется с произвольной скоростью. Тогда $\mathbf{p}_{2\text{ рел}} = 0$, $\mathbf{p}_{1\text{ рел}} \neq 0$.

В этой системе координат законы сохранения энергии и импульса запишутся так:

$$\mathbf{p}_{1\text{ рел}} = \mathbf{p}'_{1\text{ рел}} + \mathbf{p}'_{2\text{ рел}} + \dots + \mathbf{p}'_{n\text{ рел}}, \quad (1.44)$$

$$E_{1\text{ рел}} + m_2 c^2 = E'_{1\text{ рел}} + E'_{2\text{ рел}} + \dots + E'_{n\text{ рел}}. \quad (1.45)$$

Воспользуемся теперь тем обстоятельством, что в любой системе частиц с энергией $E_{\text{рел}}$ и импульсом $\mathbf{p}_{\text{рел}}$ величина $E_{\text{рел}}^2 - (\mathbf{p}_{\text{рел}} c)^2$ инвариантна относительно выбора системы координат. Применим этот результат к нашей системе частиц. До столкновения возьмем указанный инвариант в лабораторной системе, а после столкновения – в системе центра масс. Так как в системе центра масс импульс равен нулю, то таким путем получим

$$(E_{1\text{ рел}} + m_2 c^2)^2 - \mathbf{p}_{1\text{ рел}}^2 c^2 = (E'_{1\text{ рел}} + E'_{2\text{ рел}} + \dots + E'_{n\text{ рел}})^2. \quad (1.46)$$

Напомним, что здесь $E'_{1\text{ рел}}$, $E'_{2\text{ рел}}$, ... представляют полные (релятивистские) энергии образовавшихся частиц в системе центра масс. В общем случае частицы движутся относительно друг друга. Если же относительного движения частиц не возникает, то $E_{1\text{ рел}}$ будет минимальной релятивистской энергией частицы 1, при которой может начаться рассматриваемая реакция. Иными словами, $E_{1\text{ рел}}$ и будет порогом реакции, если в порог

включить и энергию покоя частицы 1. Таким образом, значение порога найдется из предыдущего уравнения, если потребовать, чтобы в нем все величины $E'_{1\text{ рел}}, E'_{2\text{ рел}}, \dots$ не содержали кинетических энергий, а являлись только энергиями покоя частиц, получающихся в результате реакции. Это дает

$$(E_{1\text{ рел}} + m_2 c^2)^2 - \mathbf{p}_{1\text{ рел}}^2 c^2 = (m'_{1\text{ рел}} + m'_{2\text{ рел}} + \dots + m'_{n\text{ рел}})^2 c^4, \quad (1.47)$$

или, ввиду соотношения $E_{1\text{ рел}}^2 - \mathbf{p}_{1\text{ рел}}^2 c^2 = \text{Inv} = (m_1 c^2)^2$,

$$2E_{1\text{ рел}} m_2 + (m_1^2 + m_2^2) c^2 = (m'_{1\text{ рел}} + m'_{2\text{ рел}} + \dots + m'_{n\text{ рел}})^2 c^2. \quad (1.48)$$

Исключим теперь из величины $E_{1\text{ рел}}$ энергию покоя налетающей частицы $m_1 c^2$. Тогда останется только кинетическая энергия этой частицы, которая и представляет собой пороговую энергию в обычном смысле этого слова: $E_{\text{ пор}} \equiv E_1 = E_{1\text{ рел}} - m_1 c^2$. В результате простых преобразований получим

$$E_{\text{ пор}} = \frac{(m'_1 + m'_2 + \dots + m'_n + m_1 + m_2)(m'_1 + m'_2 + \dots + m'_n - m_1 - m_2) c^2}{2m_2}. \quad (1.49)$$

Но

$$Q_{\text{ энд}} = (m'_1 + m'_2 + \dots + m'_n - m_1 - m_2) c^2, \quad (1.50)$$

так что

$$E_{\text{ пор}} = Q_{\text{ энд}} \left(1 + \frac{m_1}{m_2} + \frac{Q_{\text{ энд}}}{2m_2 c^2} \right) \text{ (релятив.)}. \quad (1.51)$$

Эта формула упрощается в нерелятивистском приближении, когда $Q_{\text{ энд}} \ll m_2 c^2$. А в химии, хотя формула (1.50) и остается справедливой, проверить ее не удастся из-за недостаточной точности измерения масс. В ядерной физике такая проверка не составляет особых затруднений, но все же, в случае обычных ядерных реакций энергия $Q_{\text{ энд}}$ мала по сравнению с энергией покоя мишени. Этим как раз и характеризуется нерелятивистский случай. Тогда квадратичным по $Q_{\text{ энд}}$ членом в (1.51) можно пренебречь и получить

$$E_{\text{ пор}} = Q_{\text{ энд}} \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) \text{ (нерелятив.)}. \quad (1.52)$$

Когда $m_1 \ll m_2$, то в нерелятивистском случае $E_{\text{ пор}} = Q_{\text{ энд}}$. Это и понятно, так как в этом случае можно считать, что центр масс все время совпадает с центром второй частицы, т.е. остается неподвижным.

В ядерной физике обычно можно ограничиться нерелятивистской формулой (1.52). Но в процессах с участием ультрарелятивистских частиц, как правило, надо применять релятивистские формулы (1.49) и (1.51). Например, в случае расщепления атомного ядра под действием γ -кванта высокой энергии формула (1.51) переходит в

$$E_{\text{ пор}} = Q_{\text{ энд}} \left(1 + Q_{\text{ энд}} / 2m_2 c^2 \right). \quad (1.53)$$

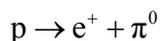
В ядерных реакциях действует закон сохранения электрического заряда, согласно которому алгебраическая сумма электрических зарядов частиц до реакции равна алгебраической сумме электрических зарядов частиц после реакции. Наряду с этим законом в ядерной физике действует закон сохранения барионного заряда. В ядерных реакциях в узком смысле при низких энергиях содержание этого закона сводится к тому, что суммарное число нуклонов не меняется в результате реакции. Но этот закон в расширенном смысле остается справедливым и при высоких энергиях, когда происходят превращения элементарных частиц (рождение античастиц). Хотя этот вопрос и выходит за рамки ядерной фи-

зики в узком смысле и рассматривается в физике элементарных частиц, мы считаем необходимым коротко остановиться на нем.

Под барионами понимают группу «тяжелых» элементарных частиц с полуцелым спином и массой не меньше массы протона. К ним относятся протон и нейтрон, гипероны, часть резонансов и «очарованных» частиц и, возможно, некоторые другие частицы. Как и у большинства элементарных частиц, у барионов существуют античастицы, называемые антибарионами. Они отличаются от барионов знаком некоторых характеристик (например, знаком электрического заряда и магнитного момента). Единственным стабильным барионом является протон (а антибарионом – антипротон). Остальные барионы нестабильны и путем последовательных распадов превращаются в протон и легкие частицы (например, в свободном состоянии нейтрон – нестабильная частица, но он становится стабильным в связанном состоянии – внутри стабильных ядер). Барионы участвуют во всех известных фундаментальных взаимодействиях: сильном, электромагнитном, слабом и гравитационном.

Во всех наблюдавшихся процессах разность между числами барионов и антибарионов оставалась постоянной. Этому результату можно придать форму закона сохранения, напоминающего закон сохранения электрического заряда. Для этого условились каждой частице приписывать определенный барионный заряд. Его условились считать равным +1 для бариона, –1 для антибариона и нулю для всех остальных частиц. Тогда сформулированный выше результат принимает форму *закона сохранения барионного заряда*, согласно которому суммарный барионный заряд системы частиц при всех процессах, совершающихся в ней, остается постоянным. Одно из проявлений этого закона состоит в том, что рождение всякого антибариона обязательно должно сопровождаться рождением дополнительного бариона.

До 70-х годов считалось, что закон сохранения барионного заряда строго выполняется для всех типов фундаментальных взаимодействий. Однако в связи с созданием различных моделей единой теории поля (так называемого «великого объединения» слабого, электромагнитного и сильного взаимодействий) строгая справедливость этого закона поставлена под сомнение. В частности, допускается возможность распада протона, например, по каналу



со временем жизни τ в различных моделях от 10^{30} до 10^{32} лет, что примерно в 10^{20} – 10^{22} раз превосходит возраст наблюдаемой части Вселенной. Это предсказание требует еще экспериментальной проверки, трудность которой состоит в исключительно большом значении ожидаемого времени жизни протона.

Отметим теперь существенное обстоятельство, связанное с законом сохранения и квантованием момента импульса при низких энергиях сталкивающихся частиц. Орбитальный момент относительного количества движения двух сталкивающихся частиц может принимать только целочисленные значения $l = 0, 1, 2, \dots$ (в единицах \hbar). Это обстоятельство в связи с ограниченным радиусом действия ядерных сил приводит к заключению, что реакция между частицами возможна практически только при небольших значениях l . Оценку максимального значения числа l строго можно получить на основе последовательной квантовой механики. Не имея возможности сделать это, воспользуемся полуклассическими представлениями в духе теории Бора, а затем дополним их качественными соображениями квантовой механики.

Момент импульса частицы с импульсом p , налетающей на неподвижное ядро, равен pb , где b – прицельное расстояние (Рис. 6). По классическим представлениям реакция может произойти только в тех случаях, когда b меньше радиуса действия ядерных сил: $b \leq R$, где R – радиус ядра, а потому $bp \leq Rp$ или $hl \leq Rp$. Отсюда, вводя длину волны де Бройля, получаем

$$l \leq 2\pi R/\lambda \approx R/\lambda. \quad (1.54)$$

Это и есть искомое ограничение. Оно существенно при больших значениях λ , т.е. при низких энергиях налетающей частицы.

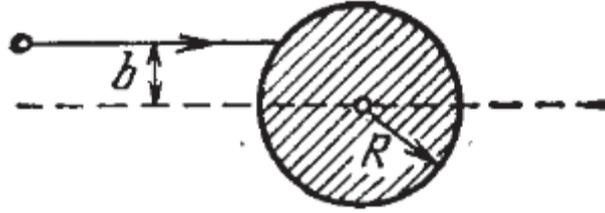


Рис. 6. Столкновение частицы с ядром

С учетом волновых свойств частицы реакция в принципе возможна при любых значениях l , но вероятность реакции резко падает, если соотношение (1.54) не выполняется. Если полное сечение реакции представить в виде суммы $\sigma = \sum \sigma_i$, где σ_i – парциальное сечение реакции, т.е. сечение реакции, идущей при определенном значении l , то оказывается, что в случае электрически нейтральной частицы $\sigma_i \sim (2l+1)p^{4l} \sim (2l+1)E^{2l}$, т.е. при уменьшении энергии частицы E сечение σ_i убывает тем быстрее, чем больше l . Для электрически заряженных частиц это убывание происходит еще быстрее. В этих случаях в СЦМ (но не в ЛС) угловое распределение вылетающих частиц сферически-симметрично, т.е. частицы разлетаются по всем направлениям с одинаковой вероятностью.

В сильных и электромагнитных взаимодействиях выполняется закон сохранения четности. Так, так для ядерной реакции $a + A \rightarrow b + B$ закон сохранения четности требует выполнения равенства

$$P_a P_A (-1)^{l_a A} = P_b P_B (-1)^{l_b B}, \quad (1.55)$$

где P_a, P_A, P_b, P_B – внутренние четности взаимодействующих и образующихся частиц и ядер, а $l_a A, l_b B$ – орбитальные угловые моменты частиц a и b в относительном движении около ядер A и B .

При упругом рассеянии состояния ядра и бомбардирующей его частицы не изменяются. У них может произойти только переориентация спинов, при которой четность сохраняется. Но тогда из (1.55) следует, что $(-1)^{l_a A} = (-1)^{l_b B}$, т.е. l может изменяться только на четное число (в пределах, допускаемых законом сохранения момента импульса).

Многие ядерные реакции при невысоких энергиях проходят через стадию образования так называемого *составного, или промежуточного, ядра*. Представление о составном ядре было введено в физику в 1936 г. Нильсом Бором. Он руководствовался следующими соображениями. Частица, проникшая внутрь ядра, как правило, сильно взаимодействует с его нуклонами – настолько сильно, что ее энергия взаимодействия с отдельным нуклоном обычно того же порядка, что и кинетическая энергия самой частицы. Поэтому весьма вероятен захват частицы ядром. Частица застревает в ядре, причем из-за взаимодействия с нуклонами ядра ее энергия уменьшается настолько, что она длительное время не может покинуть ядро. Более того, частица, попавшая в ядро, вообще теряет свою индивидуальность и действует как система новых нуклонов, присоединившихся к прежним нуклонам ядра. Из-за множества столкновений между нуклонами в поведении новых и прежних нуклонов принципиально пропадает всякое различие. С другой стороны, если первоначальная энергия влетевшей частицы не слишком велика, в системе не окажется нуклонов столь большой энергии, чтобы один или несколько из них немедленно покинули

ядро. Задерживаясь в ядре на некоторое время, нуклоны образуют систему частиц, которую в течение этого времени можно рассматривать как связанную. Эта система и есть составное, или промежуточное, ядро.

Составное ядро возникает в возбужденном состоянии и стремится потерять энергию возбуждения за счет какого-либо возможного для него процесса. В принципе оно не отличается от радиоактивного ядра. Один из возможных механизмов радиоактивного превращения состоит в том, что энергия захваченной частицы, беспорядочно распределенная между нуклонами составного ядра, в результате флуктуационных процессов вновь сконцентрируется на одной из частиц. Тогда такая частица и вылетит из ядра. Не обязательно, чтобы это была та же частица, которая влетела в ядро. Она может быть и другой: протон, нейтрон, α -частица и пр. Возможны несколько каналов радиоактивного распада составного ядра.

Необходимо особо подчеркнуть, что говорить о возбужденном составном ядре имеет смысл только тогда, когда оно существует достаточно долго. «Достаточно долго», конечно, надо понимать не в макроскопическом, а в ядерном масштабе. Например, чтобы нейтрон со скоростью 10^9 см/с пролетел через ядро, не испытав столкновений, для него требуется время порядка $10^{-13} : 10^9 \approx 10^{-22}$ с. Это и есть «ядерное время», которым надо пользоваться для суждения о длительности процессов, происходящих в атомном ядре. Если составное ядро живет в возбужденном состоянии 10^{-14} с, то в ядерном масштабе это время должно считаться «очень большим». Из-за короткодействующего характера ядерных сил за это время влетевший нейтрон успеет претерпеть в ядре более $10^{-14} : 10^{-22} \approx 10^8$ столкновений, чего с избытком достаточно, чтобы его движение в ядре приобрело запутанный характер, совершенно не зависящий от того, с какой скоростью и в каком направлении нейтрон влетел в исходное ядро. Таким образом, возникает система нуклонов, поведение которой совершенно не зависит от истории ее образования. В ядерном масштабе времени такая система ведет себя так, как если бы она существовала бесконечно долго. А это и есть необходимое условие того, чтобы такую систему можно было рассматривать как составное ядро.

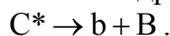
Наряду с описанным процессом образования и распада составного ядра возможен и конкурирующий процесс. Это процесс радиационного захвата. В этом процессе ядро переходит в возбужденное состояние также в результате захвата какой-то частицы. Но в основном состоянии оно возвращается путем испускания γ -кванта. Последний процесс происходит под действием уже электромагнитных сил, т.е. в ядерном масштабе по-прежнему достаточно «медленно». Поэтому и при радиационном захвате может также образоваться составное ядро.

Заслуживает внимания тот парадоксальный с точки зрения классической физики факт, что силы кулоновского отталкивания между протонами и другими положительно заряженными частицами ядра не способствуют, а препятствуют выходу этих частиц из ядра. Объяснение этого факта состоит в том, что силам отталкивания соответствует положительная энергия. Она увеличивает высоту, а с ней и ширину кулоновского потенциального барьера. Выход же протона и всякой положительно заряженной частицы из ядра есть подбарьерный процесс. Он тем менее вероятен, чем выше и шире потенциальный барьер. Особенно существенно это обстоятельство проявляется в случае средних и тяжелых ядер.

Таким образом, процесс столкновения частицы a с ядром A разбивается на два этапа. На первом этапе частица a сближается с ядром A . Завершением этапа является образование составного ядра C^* в возбужденном состоянии. Схематически этот процесс можно изобразить так:



На втором этапе происходит распад составного ядра по схеме



Ядерная реакция в целом изображается схемой



Эффективное сечение σ_{ab} этой реакции найдется, если эффективное сечение σ_{C^*} образования составного ядра умножить на вероятность W_b распада этого ядра по каналу b:

$$\sigma_{ab} = \sigma_{C^*} W_b. \quad (1.56)$$

Если то же составное ядро распадается по другому каналу b' с вероятностью $W_{b'}$, то $\sigma_{ab'} = \sigma_{C^*} W_{b'}$. Исключение σ_{C^*} дает

$$\sigma_{ab} / \sigma_{ab'} = W_b / W_{b'}. \quad (1.57)$$

Пусть теперь такое же составное ядро C^* с той же энергией возбуждения образуется в результате столкновения других частиц m и M : $m + M \rightarrow C^*$. Ввиду тождественности этого ядра с прежним оно будет распадаться по тем же каналам с образованием тех же частиц b и b' и с прежними вероятностями W_b и $W_{b'}$, а потому $\sigma_{mb} / \sigma_{mb'} = W_b / W_{b'}$. Таким образом,

$$\sigma_{ab} / \sigma_{ab'} = \sigma_{mb} / \sigma_{mb'}. \quad (1.58)$$

Выполнение такого соотношения является подтверждением того, что обе реакции, рассмотренные выше, идут с образованием составного ядра. Если же соотношение (1.58) не выполняется, то схема с образованием составного ядра, либо не выполняется, либо составное ядро еще не совсем успело сформироваться.

Другой характерной особенностью ядерных реакций, идущих через составное ядро, при выполнении определенных условий является симметрия в системе центра масс углового распределения разлетающихся частиц, которые образуются при распаде составного ядра. Предположим, что результирующий спин составного ядра равен нулю. Тогда частицы, образующиеся при распаде составного ядра, в системе центра масс будут с одинаковой вероятностью разлетаться вперед и назад. (Направление «вперед» задается скоростью налетающей частицы.) Про такое угловое распределение говорят, что оно обладает симметрией «вперед-назад». Для обоснования высказанного утверждения заметим, что первоначальная система из-за наличия импульсов угловых моментов у налетающей частицы и исходного ядра симметрией «вперед-назад» не обладает. Но такая симметрия появится в процессе формирования составного ядра. В самом деле, в системе центра масс результирующий импульс исходной системы равен нулю. При формировании составного ядра не только сохранится равенство нулю полного импульса, но и произойдет хаотическое распределение импульсов отдельных нуклонов по направлениям в пространстве. То же самое относится и к их спином, так как по предположению спин составного ядра равен нулю. Остается только орбитальный момент импульса частиц. Но в системе центра масс он перпендикулярен к импульсу налетающей частицы. При формировании составного ядра он, конечно, сохранится, но хаотически перераспределится между нуклонами составного ядра. Получится составное ядро, обладающее симметрией «вперед-назад». Естественно, что такая симметрия сохранится и при распаде составного ядра.

Спин ядра

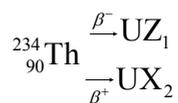
Спины нуклонов складываются в результирующий спин ядра. Спин нуклона равен $1/2$. Поэтому согласно квантовым законам сложения моментов квантовое число спина ядра I будет полуцелым при нечетном числе нуклонов A и целым или нулем при четном A . Спины ядер I не превышают нескольких единиц. Это указывает на то, что спины большинства нуклонов в ядре взаимно компенсируют друг друга, располагаясь антипараллельно. У всех четно-четных ядер (т.е. ядер с четным числом протонов и четным числом нейтронов) спин равен нулю.

Результирующий момент ядра \mathbf{M}_I складывается с моментом электронной оболочки \mathbf{M}_J в полный момент импульса атома \mathbf{M}_F , который определяется квантовым числом F .

С механическими моментами связаны магнитные моменты. Взаимодействие магнитных моментов электронов μ_I и ядра μ_J приводит к тому, что состояния атома соответствующие различным взаимным ориентациям \mathbf{M}_I и \mathbf{M}_J (т.е. различным F), имеют немного отличающуюся энергию. Подобно тому, как взаимодействие орбитальных и спиновых моментов электронов порождает тонкую структуру спектров, взаимодействие μ_I и μ_J определяет сверхтонкую структуру атомных спектров. Расщепление спектральных линий, соответствующее сверхтонкой структуре, настолько мало (порядка нескольких сотых ангстрема), что может наблюдаться лишь с помощью приборов самой высокой разрешающей силы.

Изомерные ядра

Среднее время жизни γ -активных ядер обычно невелико (порядка 10^{-7} – 10^{-11} с). Однако при сочетании высокой степени запрета с малыми расстояниями между энергетическими уровнями могут возникать долгоживущие или метастабильные γ -активные ядра со временами жизни макроскопического масштаба (до нескольких часов и даже больше). Такие возбужденные метастабильные ядра называются *изомерами*. Явление изомерии было открыто в 1921 г. Отто Ганом (1879–1968). Он обнаружил, что при β -превращениях



получаются два радиоактивных вещества, названных им UZ_1 и UX_2 , которые состоят из одинаковых ядер ${}_{91}^{234}\text{Pa}$, но имеют различные периоды полураспада (6,7 ч и 1,22 мин соответственно). В 1935 г. аналогичное явление было открыто И.В. Курчатовым с сотрудниками на искусственных радиоактивных ядрах ${}_{35}^{80}\text{Br}$ и ${}_{35}^{82}\text{Br}$, получаемых путем облучения нейтронами естественной смеси изотопов брома ${}_{35}^{79}\text{Br}$ и ${}_{35}^{81}\text{Br}$. Объяснение природы изомерии существованием у ядер метастабильных состояний было дано в 1936 г. Вейцеккером.

Обычно изомерный уровень имеет спин, сильно отличающийся от спинов нижележащих уровней, и характеризуется низкой энергией возбуждения. Этому условию удовлетворяют значения Z и N , лежащие непосредственно перед магическими числами 50, 82 и 126 со стороны меньших Z и N . Как правило, изомерные состояния совпадают с первым возбужденным уровнем ядра. Такие закономерности следует ожидать и с точки зрения оболочечной модели ядра. Но существуют и изомеры, не подчиняющиеся этим правилам (таков, например, изомер кюрия ${}_{96}^{244}\text{Cm}$ с энергией возбуждения 1,04 МэВ).

В некоторых случаях ядра могут иметь по два метастабильных уровня и, следовательно, обнаруживать три периода полураспада. Примером может служить ядро ${}_{51}^{124}\text{Sb}$, испускающее электроны с периодами полураспада 60 дней, 21 и 1,3 мин.

Ядерная изомерия – не столь редкое явление, как может показаться на первый взгляд. Известно около сотни достаточно долгоживущих ядер. Наибольшее число изомерных состояний встречается у ядер с нечетным массовым числом A . Изомеры достаточно часто встречаются у нечетно-нечетных ядер и очень редко у четно-четных. Время жизни возбужденного ядра изменяется в широких пределах (от очень малых долей секунды до многих тысяч лет). Так, изомер ${}_{93}^{236}\text{Np}$ имеет период полураспада 5 000 лет, а изомер ${}^{135}\text{Cs}$ – $2,8 \cdot 10^{-10}$ с. Можно ожидать, что с развитием методики эксперимента будут обнаружены изомеры с еще более длинными и короткими периодами полураспада.

Метаустабильные состояния наблюдаются и у β -устабильных ядер. В этих случаях метаустабильное ядро переходит в основное состояние путем испускания γ -квантов и конверсионных электронов. Примером может служить β -устабильное ядро ${}^{113}_{49}\text{In}(9/2^+)$, которое имеет метаустабильный изомер с энергией возбуждения 0,393 МэВ и временем жизни 104 мин ($1/2^+$). Изомерия может также проявляться в форме существования у ядра нескольких периодов полураспада относительно спонтанного деления.

Квадрольный момент ядра

Величины, характеризующие электрические свойства ядра, могут быть введены совершенно так же, как это делается в электростатике для системы точечных зарядов, занимающих небольшую область пространства. Поэтому нуклоны в ядре будем считать точечными, хотя это вовсе не обязательно. Во внешнем постоянном электрическом поле с потенциалом φ потенциальная энергия ядра определяется выражением

$$U = \sum_{\alpha} e\varphi(x_{\alpha i}), \quad (1.59)$$

где суммирование производится только по протонам ядра, так как нейтроны, поскольку они не имеют электрического заряда, не вносили бы в эту сумму никакого вклада. Функция $\varphi(x_{\alpha i})$ означает потенциал внешнего поля в точке нахождения протона α , а x – совокупность декартовых координат того же протона ($i=1, 2, 3$; $x_1 \equiv x$, $x_2 \equiv y$, $x_3 \equiv z$). Таким образом, в подробной записи

$$U = \sum_{\alpha} e\varphi(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}) = \sum_{\alpha} e\varphi(\mathbf{r}_{\alpha}). \quad (1.60)$$

Поместим начало координат в центре масс всего ядра (т.е. учитывая и нейтроны) и примем во внимание, что на расстояниях порядка линейных размеров ядра внешнее электрическое поле меняется мало. Тогда потенциал $\varphi(x_{\alpha i})$ целесообразно разложить в степенной ряд по координатам:

$$\varphi(x_{\alpha i}) = \varphi(0) + x_{\alpha i} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right)_0 + \frac{1}{2} x_{\alpha i} x_{\alpha k} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 + \dots, \quad (1.61)$$

где в соответствии с общепринятой тензорной символикой по дважды встречающимся координатным индексам (но не по индексу α , который означает номер протона) производится суммирование. Подставляя это разложение в формулу (1.59), получим

$$U = \varphi(0) \sum_{\alpha} e + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right)_0 \sum_{\alpha} e x_{\alpha i} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 \sum_{\alpha} e x_{\alpha i} x_{\alpha k} + \dots \quad (1.62)$$

Первый – главный – член этой суммы давал бы энергию заряженного ядра во внешнем электрическом поле, если бы весь заряд был сконцентрирован в одной точке – начале координат. Этот член может быть записан в виде $Ze\varphi(0)$. Он характеризует электрические свойства ядра суммарно, но не дает никаких указаний относительно распределения электричества по объему ядра.

Второй член суммы (1.62) содержит три компоненты вектора $\mathbf{d} = \sum_{\alpha} e \mathbf{r}_{\alpha}$. Это есть электрический дипольный момент ядра. Выражение $\mathbf{d} = \sum_{\alpha} e \mathbf{r}_{\alpha}$, конечно, не инвариантно относительно выбора начала координат, поскольку полный заряд ядра $\sum_{\alpha} e$ отличен от нуля. Поэтому для однозначного определения вектора \mathbf{d} начало координат и было выбра-

но не произвольно, а помещено в центре масс ядра. Можно было бы думать, что после заряда дипольный момент \mathbf{d} является главной электрической характеристикой ядра в основном состоянии. Однако, по-видимому, центр масс ядра в основном состоянии является и центром симметрии распределения зарядов. Это значит, что каждому заряду в точке \mathbf{r} соответствует равный по модулю и одинаковый по знаку заряд в точке $-\mathbf{r}$. Поэтому электрический дипольный момент ядра в основном состоянии равен нулю. В возбужденном состоянии это, вообще говоря, не так, хотя бы из-за движения нуклонов в ядре, нарушающего симметричное распределение протонов относительно центра масс ядра.

Из-за отсутствия электрического дипольного момента у ядра в основном состоянии главную роль во взаимодействии его с внешним электрическим полем, после самого заряда, играет *третий член* в формуле (1.62), определяющий квадрупольное взаимодействие. Следующие члены, соответствующие более высоким мультипольным моментам, играют малую роль и не учитываются нами. Член же с квадрупольным моментом содержит вторые производные потенциала φ по координатам, а потому квадрупольное взаимодействие, в отличие от дипольного, в однородном электрическом поле не существует.

Преобразуем квадрупольный член в (1.62) к обычно применяемому стандартному виду. Для избежания громоздкости написания формул опустим индекс суммирования, а у всех координат частиц. В силу уравнения Лапласа

$$\Delta\varphi \equiv \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} \equiv \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_k^2} = 0, \quad (1.63)$$

или

$$\delta_{ik} \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i \partial x_k} = 0, \quad (1.64)$$

где δ_{ik} – единичный тензор ($\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$). На основании этого

$$\frac{1}{2} \sum x_i x_k \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{1}{2} \sum (x_i x_k + \lambda \delta_{ik}) \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i \partial x_k}, \quad (1.65)$$

где λ – произвольное число. Его удобно выбрать так, чтобы след тензора $(\sum x_i x_k + \lambda \delta_{ik})$, т.е. сумма его диагональных членов $\sum (x_i x_k + \lambda \delta_{ik}) = \sum (r^2 + 3\lambda)$, обратился в нуль. При таком выборе энергия квадрупольного взаимодействия ядра с внешним электрическим полем запишется в виде

$$U_{\text{квал}} = \frac{e}{6} \sum (3x_i x_k - r^2 \delta_{ik}) \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i \partial x_k}. \quad (1.66)$$

В компонентах

$$\begin{aligned} Q_{xx} &= \sum (3x^2 - r^2) = \sum (2x^2 - y^2 - z^2), \\ Q_{yy} &= \sum (3y^2 - r^2) = \sum (2y^2 - z^2 - x^2), \\ Q_{zz} &= \sum (3z^2 - r^2) = \sum (2z^2 - x^2 - y^2), \\ Q_{xy} &= Q_{yx} = \sum 3xy, \quad Q_{yz} = Q_{zy} = \sum 3yz, \quad Q_{zx} = Q_{xz} = \sum 3zx. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Тензор Q_{ik} называется тензором квадрупольного момента ядра. Он обращается в нуль для сферически симметричного тела. При другом выборе постоянной λ этого бы не получилось, чем и оправдывается сделанный выбор.

Взаимодействие магнитного момента ядра с магнитным полем электронной оболочки атома вызывает сверхтонкую структуру спектральных линий. Однако такое взаимодействие не всегда достаточно для объяснения этого явления. Дополнительной причиной

его является квадрупольное взаимодействие атомного ядра с градиентом электрического поля оболочки. Изучение сверхтонкой структуры спектральных линий и дает один из методов определения электрических квадрупольных моментов ядер. Применяются также резонансные радиоспектроскопические методы.

Под квадрупольным моментом ядра обычно понимают не сам тензор Q_{ik} , а значение его наибольшей компоненты в системе координат, в которой Q_{ik} диагональный. Если за ось Z принять соответствующую главную ось, то

$$Q = \sum (3z^2 - r^2). \quad (1.68)$$

Эта величина имеет размерность площади. Удобной единицей ее является барн, равный 10^{-24} см².

Различают *внешний (или наблюдаемый) и внутренний (или собственный) квадрупольные моменты ядра*. *Внешним* называется квадрупольный момент (обозначаемый через Q), измеренный в лабораторной системе координат. *Внутренним* называют и обозначают через Q_0 квадрупольный момент, измеренный в системе координат, вращающейся вместе с атомным ядром вокруг его центра масс. Из-за нулевых колебаний оси атомного ядра относительно лабораторной системы координат эти два момента, вообще говоря, не совпадают между собой. Внешний квадрупольный момент есть среднее значение квадрупольного момента ядра в состоянии, которое характеризуется квадратом полного момента импульса ядра $I(I+1)$ и его максимальной проекции I на выделенное направление в пространстве. Поэтому $Q_0 \geq Q$. Сверхтонкая структура спектральных линий и радиоспектроскопические методы, упомянутые выше, позволяют экспериментально определить только внешний квадрупольный момент. Зная Q , можно вычислить и внутренний квадрупольный момент Q_0 по формуле

$$Q = Q_0 \frac{I(2I-1)}{(I+1)(2I+1)}, \quad (1.69)$$

которая выводится в квантовой механике. Для этого, конечно, спин ядра I должен быть отличен от 0 и 1/2. Внешний квадрупольный момент Q ядра со спином 0 или 1/2 равен нулю. О внутреннем квадрупольном моменте Q_0 в этом случае на основании формулы (1.69) ничего сказать нельзя. Однако существует и прямой метод измерения Q_0 . Собственный квадрупольный момент является мерой отклонения распределения электрического заряда в ядре от сферического.

Многие ядра обладают осью симметрии вращения и имеют плоскость симметрии, перпендикулярную к этой оси и проходящую через центр масс ядра. Обычно принимают, что ядро имеет форму эллипсоида вращения. Квадрупольный момент ядра положителен, если оно имеет вытянутую форму, и отрицателен для сплюсненного ядра. Несферичность формы ядра проявляется в появлении в энергетическом спектре ядра вращательных энергетических уровней. Они возникают из-за вращения вокруг оси, перпендикулярной к аксиальной оси ядра. Более сложные ядра в основном состоянии могут иметь форму трехосного эллипсоида. У таких ядер энергетическая структура уровней усложняется.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение элементарно частицы.
2. Чем обусловлена необходимость использования ускорителя при исследовании свойств элементарных частиц?
3. Перечислите все виды фундаментальных взаимодействий.
4. Чем ион отличается от атома?
5. Что называют атомными орбиталями?
6. В чем состоит метод самосогласованного поля?

7. В чем суть оболочечной модели ядра?
8. Что называется ядерной реакцией?
9. Какие законы сохранения выполняются в ходе ядерных реакций?
10. К чему приводит наличие квадрупольного момента ядра?

ТЕМА 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Теория отталкивания электронных пар валентных оболочек (ОЭПВО, теория Гиллеспи), ее преимущества и недостатки

В теории химической связи существуют два хороших подхода к объяснению и предсказанию геометрии молекул. Они хорошо согласуются между собой.

Первый подход называется теорией отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП). Несмотря на «страшное» название, суть этого подхода очень проста и понятна: химические связи и неподеленные электронные пары в молекулах стремятся расположиться как можно дальше друг от друга.

Если ввести обозначения: н.п – неподеленная пара, п.п – поделенная пара, то относительное отталкивание между ними дает такой ряд:

$$(н.п/н.п) > (н.п/п.п) > (п.п/п.п).$$

Т.к. неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем пара электронов на орбитали, участвующей в образовании одинарной связи.

Электронная пара – связанное состояние двух взаимодействующих электронов. Обладает нулевым спином и зарядом, равным удвоенному заряду электрона.

Различают *поделенные (связывающие) электронные пары*, принимающие участие в образовании химической связи за счет взаимодействия неспаренных электронов, и *неподеленные электронные пары (внешние электронные пары)*, не принимающие участия в образовании химической связи.

Объем электронной пары, участвующей в образовании связи, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.

Две электронные пары двойной связи или три электронные пары тройной связи занимают больший объем, чем электронная пара одинарной связи.

(В молекуле $BeCl_2$ есть две связи $Be-Cl$. Форма этой молекулы должна быть такой, чтобы обе эти связи и атомы хлора на их концах располагались как можно дальше друг от друга).

Молекула H_2O в своем составе имеет две связи $O-H$ и две неподеленные пары электронов, следовательно, эта молекула также должна иметь форму, похожую на тетраэдр (Рис. 7) (Как CH_4).

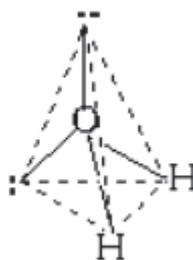


Рис. 7. Конфигурация молекулы H_2O

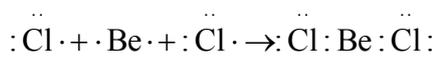
Реально этот тетраэдр слегка искажен, потому, что неподеленные пары отталкиваются между собой несколько сильнее, чем от поделенных пар, и чем поделенные пары отталкиваются друг от друга.

Теория отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП) проста и наглядна. Она опирается на классическую геометрию и позволяет правильно предсказывать форму молекул.

Однако образование одинаковых связей из атомных орбиталей разного вида потребовало введения такого понятия, как гибридизация (то есть «смешивание») атомных орбиталей.

Гибридизация

Вернемся к уже знакомой нам молекуле BeCl_2 . Ее образование вполне понятно из электронного строения атомов бериллия и хлора, которое изображается формулами Льюиса:



Электронная конфигурация валентной оболочки бериллия $2s^2$. Для реакции с двумя атомами хлора необходим переход электронов бериллия в возбужденное состояние (Рис. 8).

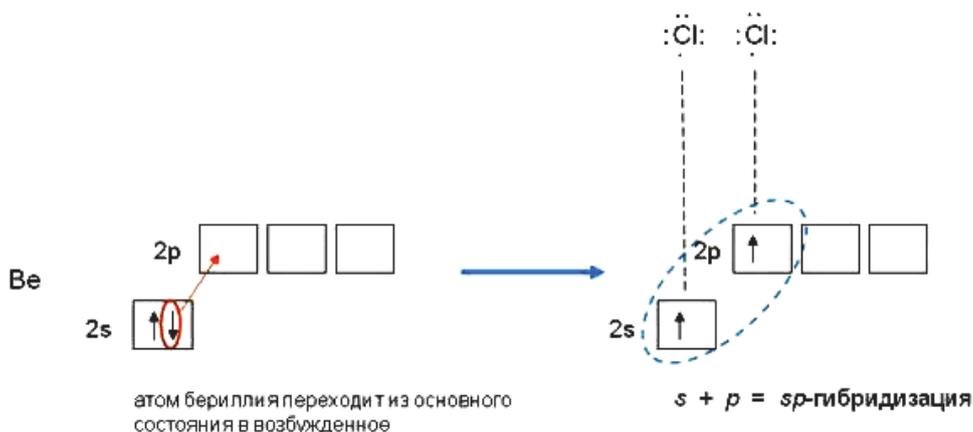


Рис. 8. Образование BeCl_2

Если бы один атом хлора связывался с бериллием за счет $2s$ -электрона бериллия, а другой – за счет $2p$ -электрона бериллия, то связи $\text{Be}-\text{Cl}$ не были бы равноценными. Однако на самом деле обе связи имеют одинаковую длину, прочность и расположены под углом 180° .

Чтобы объяснить равноценность связей $\text{Be}-\text{Cl}$, говорят о sp -гибридизации валентных атомных орбиталей бериллия, при которой одна s -орбиталь и одна p -орбиталь (они обведены овалом на орбитальной диаграмме) как бы смешиваются и выравниваются по форме и энергии, давая две одинаковые sp -гибридные орбитали (Рис. 9).

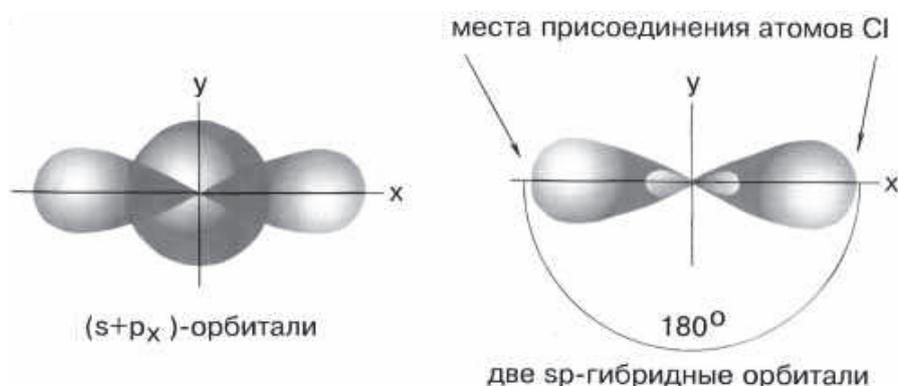


Рис. 9. Гибридизация орбиталей

Благодаря sp -гибридизации молекула BeCl_2 имеет линейную форму и все три ее атома находятся на одной прямой, а обе связи $\text{Be}-\text{Cl}$ совершенно одинаковы. Такова геометрия и у всех других sp -гибридизованных молекул – независимо от элементов, которые входят в эти молекулы.

Если валентная оболочка атома включает электроны на одной s -орбитали и двух p -орбиталях, то имеет место sp^2 -гибридизация орбиталей. sp^2 -гибридные фрагменты молекул имеют форму плоского треугольника, когда смешиваются одна s - и три p -орбитали, возникают sp^3 -гибридизованные молекулы, имеющие геометрию тетраэдра.

Существует важное правило: при гибридизации число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных атомных орбиталей.

Как и всякая приближенная теория, основанная на той или иной модели, теория ОЭПВО сталкивается с рядом трудностей, предопределенных недостатками модели, лежащей в ее основе. Укажем на некоторые из них.

1. Теория приложима к описанию строения молекул только непереходных элементов, то есть элементов, не имеющих не полностью заполненные внутренние электронные оболочки. Дело в том, что наличие таких оболочек, например d -электронов в атомах переходных элементов, приводит к отклонениям от сферической симметрии распределения электронов остова. Это, в свою очередь, ведет к тому, что сила отталкивания облаков электронных пар в пространстве относительно центрального атома не строго обратно пропорциональна n -ой степени расстояния между ними. Эти отклонения особенно заметны при значительном количестве ($6 \div 9$) электронов в d -оболочках переходных элементов.

2. Участие d -орбиталей в связях, образуемых элементами низших периодов, также приводит к отклонениям от ожидаемой на основании представлений теории ОЭПВО геометрии. Хорошо известным примером являются угловые искажения молекул галогенидов щелочноземельных металлов.

3. В соединениях типа AX_6E и других с высоким координационным числом центрального атома неподеленная электронная пара является стереохимически инертной, и структура соответствует конфигурации, получаемой без учета электронной пары E. Так, анионы SbCl_6^{3-} , TeCl_6^{2-} имеют октаэдрическое строение, хотя они, как и гексафторид ксенона XeF_6 , содержат в валентной оболочке по семь электронных пар. Причина отмеченных отклонений состоит в том, что одна из валентных электронных пар, а именно ns^2 , сильно локализована и по своим свойствам резко отличается от характеристик остальных электронных пар.

4. Большие расхождения с предсказаниями теории ОЭПВО наблюдаются для соединений с высокополярными связями, близкими к ионному типу. Последнее понятно из электростатических соображений.

5. В теории ОЭПВО характеристики заместителей X фактически не принимаются во внимание. Кроме неправильных предсказаний для ионных соединений, это ведет к неточному предсказанию и для соединений, в которых X представляет собой π -сопряженную систему.

Несмотря на отмеченные недостатки, представления теории ОЭПВО исключительно полезны и при правильном применении достаточно надежны для объяснения и предсказания структурных характеристик молекул и ионов, образованных непереходными элементами в самых различных валентных состояниях.

Теория валентных связей

Теория валентных связей (метод валентных связей, метод валентных схем, метод локализованных электронных пар) – приближенный квантовохимический расчетный ме-

тод, основанный на представлении о том, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар.

Теория валентных связей заложена в 1927 году В. Гайтлером и Ф. Лондоном на примере квантовохимического расчета молекулы водорода. В основе теории валентных связей лежит гипотеза о том, что при образовании молекулы из атомов, последние в значительной мере сохраняют свою электронную конфигурацию, а связывание атомов достигается в результате обмена электронов между ними и спаривания спинов двух электронов, находящихся на атомных орбиталях исходных атомов. Расчет Гайтлера – Лондона оказался весьма значительным по своим результатам в развитии квантовой химии. В подтверждение электронной октетной теории (правило октета) Г. Льюиса было показано, что химическая связь в молекуле водорода действительно осуществляется парой электронов.

Электронная пара оказывается размазанной по всему пространству молекулы с различной плотностью, причем на линии связи между ядрами имеется сгущение электронной плотности по сравнению с другими областями пространства. Это сгущение электронной плотности на линии, связывающей ядра атомов, вызывает стягивающее действие на ядра и, соответственно, приводит к образованию химической связи. Энергия связи определяется в основном обменным интегралом, величина которого существенно зависит от степени перекрытия атомных орбиталей атомов.

Теория МО ЛКАО

Напомним качественное определение орбитали. Это волновая функция электрона, движущегося под влиянием потенциала ядер и усредненного потенциала отталкивания со стороны других электронов.

Для многоатомных молекул потенциал ядер сам по себе есть сложная пространственная функция, не менее сложен и потенциал электронов. Таким образом, любые попытки представить эффективный потенциал в виде определенной функции $V(x, y, z)$ в трехмерном пространстве и решить соответствующее уравнение Шредингера обречены на неудачу. Тем не менее, предположим, что это все же удалось сделать. Тогда молекулярные орбитали были бы получены как функции $\psi(x, y, z)$, которые, вообще говоря, нельзя было бы представить в виде произведения отдельных функций трех координат.

Альтернативный метод представления сложной функции стоит в том, чтобы выразить ее через более простые функции, табличные значения которых хорошо известны. Это стандартный математический прием, примером которого служит разложение Фурье. Необходимо, однако, рассмотреть вопрос, какими должны быть базисные функции, используемые для разложения молекулярных орбиталей:

– во-первых, что базисный набор должен давать разложение во всем трехмерном пространстве.

– во-вторых, функция, для которой должно быть найдено разложение, для конечной молекулы не является периодической, хотя обобщение орбитальной модели на полимеры и кристаллические твердые тела приводит к условиям периодичности.

Проблема, которую требуется решить, заключается в получении конечного разложения

$$\psi(x, y, z) = \sum_n c_n \phi_n(x, y, z). \quad (2.1)$$

Необходим такой базисный набор стандартных функций ϕ_n , который давал бы хорошее представление молекулярных орбиталей уже для относительно небольшого числа членов при дополнительном условии, что все необходимые математические операции для определения коэффициентов c_n можно провести достаточно быстро при помощи современных вычислительных машин.

До сих пор обсуждение было весьма абстрактным и математическим по форме. Однако решение задачи основано главным образом на физических соображениях. Наиболее широко в качестве базисных функций для разложения молекулярных орбиталей применяют атомные орбитали составляющих молекулу атомов. Другими словами, уравнение (2.1) в этом случае представляет собой разложение молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Этот подход обычно называют приближением ЛКАО.

Физическое обоснование приближения ЛКАО двояко. Во-первых, при разведении молекулы на составляющие ее атомы совокупность молекулярных орбиталей должна непрерывным образом перейти в совокупность атомных орбиталей отдельных атомов. Во-вторых, эффективный потенциал электрона в молекуле, когда он находится вблизи одного из ядер, почти целиком определяется потенциалом этого ядра, так что вкладом остальных потенциалов по сравнению с ним можно пренебречь. Отсюда следует, что функциональный вид молекулярной орбитали вблизи одного из ядер должен быть аналогичен функциональному виду атомной орбитали для соответствующего атома.

Качественно (не количественно) удовлетворительные результаты можно получить с так называемым минимальным базисом атомных орбиталей. Грубо говоря, это атомные орбитали, на которых находятся электроны в основных состояниях свободных атомов.

Минимальный базис для молекулярных орбиталей H_2^+ состоит из двух $1s$ -орбиталей атомов водорода. Они имеют волновые функции

$$\phi_a = N \exp(-r_a), \quad \phi_b = N \exp(-r_b), \quad (2.2)$$

где N – нормировочный множитель, а r_a и r_b – расстояния от электрона до каждого из двух ядер, выраженные в атомных единицах. Молекулярные орбитали H_2^+ в этом минимальном базисе имеют вид

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b. \quad (2.3)$$

Найдем коэффициенты c_a, c_b . Для этого начнем с рассмотрения плотности вероятности для электрона на молекулярной орбитали (2.3). Она имеет вид

$$\psi^2 = c_a^2 \phi_a^2 + c_b^2 \phi_b^2 + 2c_a c_b \phi_a \phi_b. \quad (2.4)$$

Поскольку ядра в системе H_2^+ эквивалентны, вероятность нахождения электрона в окрестности одного из ядер должна быть той же, что и в эквивалентной точке относительно другого ядра. Для плотности вероятности (2.4) это можно достигнуть, лишь положив

$$c_a^2 = c_b^2. \quad (2.5)$$

Для действительных значений коэффициентов уравнение (2.5) имеет два решения:

$$c_a = c_b \quad (2.6)$$

и

$$c_a = -c_b. \quad (2.7)$$

Таким образом, из выражения (2.3) можно получить две физически корректные молекулярные орбитали для системы H_2^+ . Из Уравнения (2.6) имеем

$$\psi_g = c_{a(g)} (\phi_a + \phi_b), \quad (2.8)$$

а из (2.7)

$$\psi_u = c_{a(u)} (\phi_a - \phi_b). \quad (2.9)$$

Эти два решения снабжены индексами симметрии g и u , которые соответствуют орбиталям симметричным и антисимметричным относительно центра инверсии молекулы. Коэффициент c_a не обязательно имеет одно и то же значение для двух решений. Масштаб-

ные множители для амплитуд ψ т.е. коэффициенты c_a в (2.8) и (2.9), определяют из условия нормировки орбиталей. Это условие нормировки в применении к (2.4) принимает вид

$$\int \psi^2 dv = \int (c_a^2 \phi_a^2 + c_b^2 \phi_b^2 + 2c_a c_b \phi_a \phi_b) dv = 1. \quad (2.10)$$

Интегрирование здесь проводят по всему трехмерному пространству, в котором происходит движение электрона. Подстановка уравнений (2.6) и (2.7) в (2.10) дает следующие условия:

$$\int \psi^2 dv = c_{a(g)}^2 \int (\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a \phi_b) dv = 1, \quad (2.11)$$

$$\int \psi^2 dv = c_{a(u)}^2 \int (\phi_a^2 + \phi_b^2 - 2\phi_a \phi_b) dv = 1. \quad (2.12)$$

Ранее уже было принято, что базисные атомные орбитали ϕ_a и ϕ_b нормированы. Если теперь ввести обозначение S_{ab} для интеграла

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b dv, \quad (2.13)$$

то уравнения (2.11) и (2.12) примут вид

$$c_{a(g)}^2 (2 + 2S_{ab}) = 1 \text{ или } c_{a(g)} = \pm (2 + 2S_{ab})^{-1/2} \quad (2.14)$$

и соответственно

$$c_{a(u)}^2 (2 - 2S_{ab}) = 1 \text{ или } c_{a(u)} = \pm (2 - 2S_{ab})^{-1/2}. \quad (2.15)$$

Интеграл S_{ab} называется *интегралом перекрытия* и характеризует перекрытие электронных облаков при сближении атомов друг с другом.

Выбор знака для c_a в этих выражениях произволен, так как общий знак волновой функции не имеет смысла; только ψ^2 имеет физический смысл. Поэтому в каждом случае обычно принято выбирать положительный знак. В результате после подстановки выражений (2.14) и (2.15) в (2.8) и соответственно в (2.9) получим следующие нормированные волновые функции молекулярных орбиталей:

$$\psi_g = (2 + 2S_{ab})^{-1/2} (\phi_a + \phi_b), \quad (2.16)$$

$$\psi_u = (2 - 2S_{ab})^{-1/2} (\phi_a - \phi_b). \quad (2.17)$$

В действительности в ЛКАО приближении можно получить значительно более точные волновые функции для системы H_2^+ , если допустить, что атомные $1s$ -орбитали имеют переменный показатель экспоненты.

В общем случае задача состоит в определении коэффициентов в разложении

$$\Psi = N \sum_n c_n \phi_n, \quad (2.18)$$

которые минимизируют энергию

$$\bar{E} = \int \Psi H \Psi dv \quad (2.19)$$

при условии, что Ψ нормирована. В общем случае условие нормировки имеет вид:

$$N^2 \sum_m \sum_n c_m c_n \int \phi_m \phi_n dv = 1 \quad (2.20)$$

или

$$N = \left[\sum_m \sum_n c_m c_n S_{mn} \right]^{-1/2}, \quad (2.21)$$

где

$$S_{mn} = \int \phi_m \phi_n dv. \quad (2.22)$$

Записывая гамильтониановские интегралы как

$$\hat{H}_{mn} = \int \phi_m \hat{H} \phi_n dv, \quad (2.23)$$

можно подставить (2.18) в (2.19) и, учитывая (2.21), получить

$$\bar{E} = \left[\sum_m \sum_n c_m c_n S_{mn} \right]^{-1} \cdot \left[\sum_m \sum_n c_m c_n \hat{H}_{mn} \right]. \quad (2.24)$$

Выражение (2.24) можно переписать в виде

$$\sum_m \sum_n c_m c_n (\hat{H}_{mn} - \bar{E} S_{mn}) = 0. \quad (2.25)$$

Нетривиальное решение существует при условии, что приведенный ниже детерминант (называемый секулярным детерминантом) равен нулю:

$$\left| \hat{H}_{mn} - \bar{E} S_{mn} \right| = 0. \quad (2.26)$$

Если молекулярная орбиталь имеет меньшую энергию, чем составляющие ее атомные орбитали, то электроны на этой орбитали стабилизируют молекулу по отношению к диссоциации, и такая орбиталь называется *связывающей орбиталью*.

Если молекулярная орбиталь имеет более высокую энергию, чем составляющие ее атомные орбитали, то она является *дестабилизирующей или разрыхляющей*.

Две атомные орбитали вносят большие вклады в молекулярную орбиталь (т.е. их ЛКАО-коэффициенты будут велики) только в случае, если их атомные орбитальные энергии очень близки. Согласно этому правилу, можно с хорошей степенью точности пренебречь смешиванием между внутренними $1s$ -орбиталями и валентными $2s$ - и $2p$ -орбиталями. Можно с удовлетворительной точностью пренебречь также и смешиванием между $2s$ - и $2p$ -орбиталями.

Атомные орбитали, для которых интеграл перекрывания равен нулю, не дают больших вкладов в одну и ту же молекулярную орбиталь.

Для заполнения молекулярных орбиталей справедливо *правило Хунда*: Для неполностью заполненной оболочки электронов наименьшим по энергии состоянием будет состояние, в котором максимальное число электронов имеет одинаковое направление спина. Такое состояние имеет отличный от нуля полный спиновый угловой момент и, следовательно, ненулевой магнитный момент; молекула в этом состоянии парамагнитна.

Для того чтобы найти энергии орбиталей вспомним, что каждая наблюдаемая характеризуется в квантовой механике оператором (например, \hat{B}). Среднее значение этой наблюдаемой (\bar{b}) в состоянии, описываемом нормированной волновой функцией Ψ дается интегралом

$$\bar{b} = \int \Psi^* \hat{B} \Psi dv. \quad (2.27)$$

Интегрирование здесь проводят по полному пространству всех переменных, от которых зависит Ψ .

Поэтому, согласно формуле (2.27), среднее или ожидаемое значение энергии можно представить в виде

$$\bar{E} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv. \quad (2.28)$$

Важность выражения (2.28) состоит в том, что оно дает метод вычисления приближенного значения энергии, исходя из волновой функции, представляющей собой приближенное решение уравнения Шредингера. Для большинства систем, интересующих химиков, единственное, что можно получить, это приближенные решения.

Зная приближенные волновые функции для молекулярных орбиталей H_2^+ , можно при помощи выражения (2.28) определить значения энергий, приближенных к соответ-

вующим точным значениям. Подставив выражения (2.16) и (2.17) в (2.28), для орбитальных энергий получим выражение

$$E_{g,u} = (2 \pm 2S_{ab})^{-1} \int (\phi_a \pm \phi_b) \hat{H} (\phi_a \pm \phi_b) dv. \quad (2.29)$$

Интеграл в выражении (2.29) можно представить в виде суммы четырех членов, которые обозначим символами

$$H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a dv, \quad H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b dv \text{ и т.д.} \quad (2.30)$$

Так как ϕ_a и ϕ_b – эквивалентные атомные орбитали для двух атомов, то $H_{aa} = H_{bb}$ и $H_{ab} = H_{ba}$. Поэтому выражение (2.29) можно записать в виде

$$E_{g,u} = (1 \pm S_{ab})^{-1} (\hat{H}_{aa} \pm \hat{H}_{ab}). \quad (2.31)$$

Гамильтониан системы H_2^+ состоит из оператора кинетической энергии, потенциала притяжения к ядрам и потенциала отталкивания между двумя ядрами. В атомных единицах

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}. \quad (2.32)$$

В этом случае интегралы H_{aa} и H_{ab} , а также интеграл S_{ab} , определенный ранее в (2.13), можно вычислить аналитически и представить в виде функций межъядерного расстояния R :

$$S_{ab} = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right), \quad (2.33)$$

$$\hat{H}_{ab} = e^{-R} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7R}{6} - \frac{R^2}{6} \right), \quad (2.34)$$

$$\hat{H}_{aa} = -\frac{1}{2} + e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right). \quad (2.35)$$

На Рис. 10 показано, как эти интегралы, а также энергии E_g и E_u изменяются в зависимости от R . С увеличением R \hat{H}_{ab} и S_{ab} экспоненциально спадают до нуля, а \hat{H}_{aa} стремится к постоянному значению $-0,5E_H$, представляющему собой энергию $1s$ -орбитали атома водорода. Из этого рисунка и выражения (2.31) следует, что функция \hat{H}_{ab} играет важную роль в образовании связи, приводя к минимуму на кривой потенциальной энергии E_g при расстояниях порядка $2a_0$.

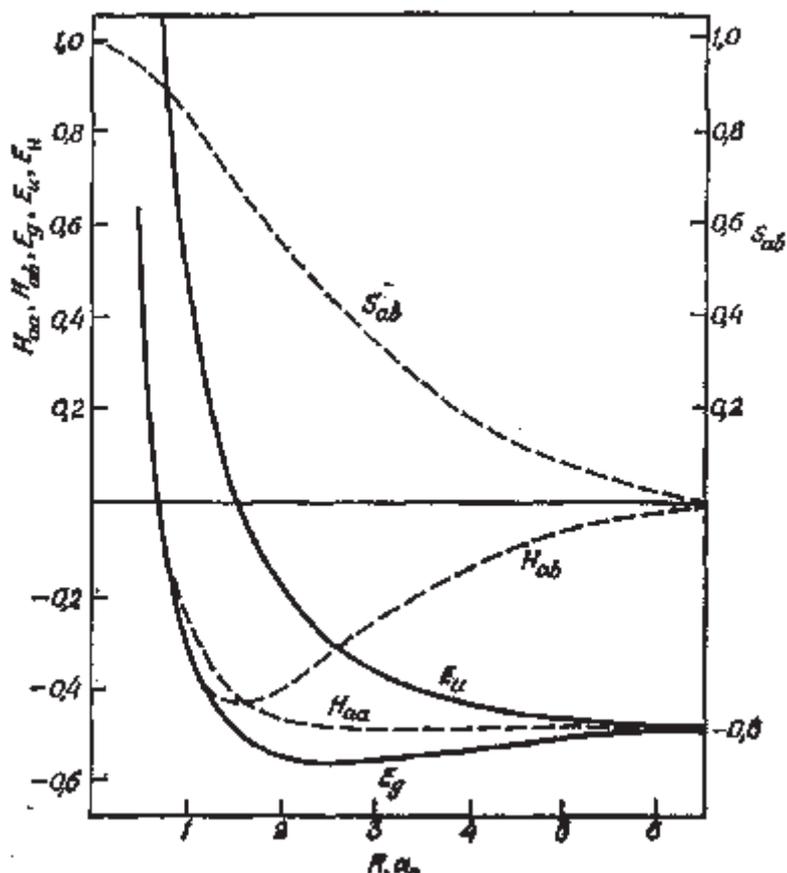


Рис. 10. Функции S_{ab} , \hat{H}_{aa} и \hat{H}_{ab} , а также энергии МО ЛКАО в зависимости от межъядерного расстояния R

Электроотрицательность

Для качественного понимания природы химической связи большое значение имеет концепция электроотрицательности атома χ . Она характеризует силу, с которой атом в молекуле притягивает к себе связывающую электронную пару.

Несмотря на то, что концепция электроотрицательности плодотворна в качественном отношении, все попытки построить исчерпывающую количественную шкалу оказались неудачными, так как ни одну шкалу не удалось согласовать со всем имеющимся объемом экспериментальных данных. В настоящее время наиболее широко применяется шкала, предложенная Маллиkenом; вычисления по этой шкале наиболее просты. В ней

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A). \quad (2.36)$$

Смысл этой формулы состоит в том, что способность атома приобретать электроны определяется взаимодействием двух факторов: готовностью принять электроны (мерой чего является A) и трудностью, с которой он теряет электроны (мерой чего служит I).

Считают, что ионный характер связи АВ зависит от разности электроотрицательностей двух атомов. Качественно это верно. Но количественная корреляция не существует даже с такими свойствами, как молекулярные дипольные моменты, для которых можно было бы ожидать четкого проявления этой корреляции. На Рис. 11 приведены данные по дипольным моментам галоидоводородов. Видно, что для этого случая шкала Малликена в определенной степени оправдана, поскольку имеется корреляция дипольных моментов со значениями электроотрицательности по этой шкале. Однако такие корреляции существуют далеко не всегда. И это не очень удивительно, поскольку ясно, что электроотрицательность атома должна зависеть от типа связи, в которой он участвует. Так, ацетилен

проявляет гораздо более выраженные кислотные свойства, чем метан. Отсюда следует вывод, что атом углерода в ацетилене более электроотрицателен, чем атом углерода в метане.

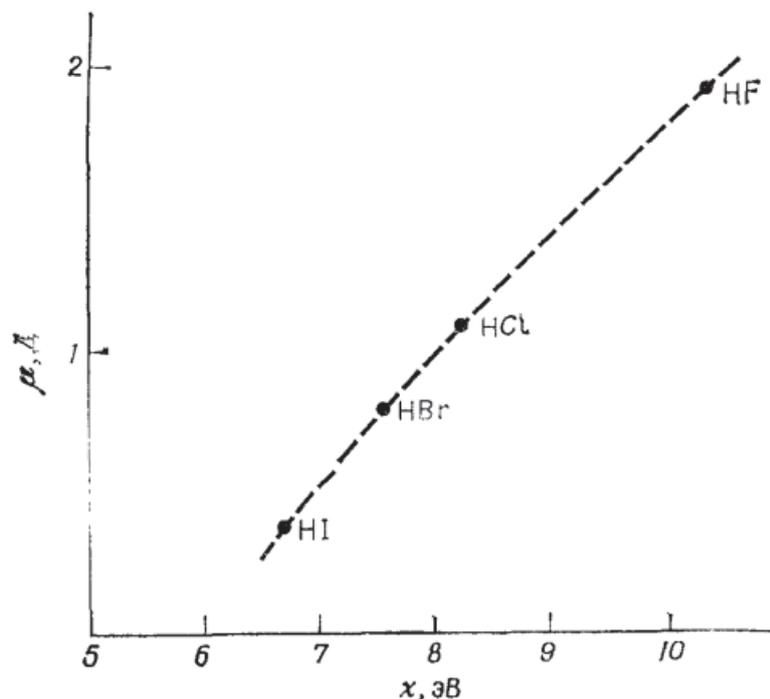


Рис. 11. Корреляция между дипольным моментом и электроотрицательностью (по Малликену) для атома галогена в галогеноводородах. Дипольные моменты μ даны в дебаях.

$$1 \text{ Д} = 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.} \cdot \text{см} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Поляризация

Поляризация химической связи – асимметрия (смещение) электронной плотности, связывающей молекулярной орбитали ковалентной связи.

Если атомы, образующие ковалентную связь, одинаковы и несут одинаковые или близкие по электроотрицательности заместители, распределение электронной плотности симметрично относительно плоскости, перпендикулярной связи и пересекающей связь на равных расстояниях от атомов; такие связи называют неполярными.

В случае, когда атомы, образующие ковалентную связь различны (C–F, O–H) или несут различные заместители ($\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$, $\text{H}_3\text{CC}-\text{CF}_3$), электронная плотность смещается в сторону более электроотрицательного атома; такие связи называются поляризованными (полярная связь).

Полярная связь – химическая связь, обладающая постоянным электрическим дипольным моментом вследствие несовпадения центров тяжести отрицательного заряда электронов и положительного заряда ядер. Большинство ковалентных связей являются полярными. Молекулы с полярной связью обычно гораздо более реакционноспособны, чем неполярные молекулы. Полярность связи не следует отождествлять с полярностью молекул, которая зависит также от геометрического расположения атомов в молекуле. Поляризация связей вносит существенный вклад в электрический дипольный момент молекулы.

Дипольный момент поляризованной связи может вызывать поляризацию соседних связей в молекуле (индуктивный или I-эффект), однако такой эффект быстро слабеет по цепи σ -связей. В случае наличия в молекуле системы сопряженных π -связей возможно

сильное влияние мезомерного или М-эффекта делокализации электронов на поляризацию связи – вплоть до обращения поляризации. В качестве иллюстрации такого влияния можно привести распределение электронной плотности в молекулах пирролидина и пиррола: если в первом случае дипольный момент составляет 1.6 D и направлен к более электроотрицательному атому азота, то во втором – 1.8 D и направлен от азота к циклу (Рис. 12).

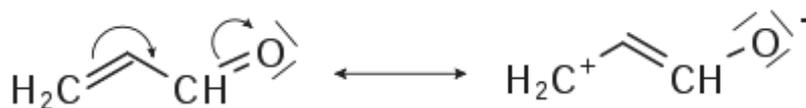


Рис. 12. М-эффект

Мезомерный эффект (эффект сопряжения, резонансный эффект) – смещение электронной плотности химической связи по π -связям. Объясняется теорией химического резонанса.

Возникновение мезомерного эффекта связано с изменением профиля π -системы молекулы. Исходная π -система перекрывается с π -системой или p -орбиталью заместителя, в результате чего возникает перераспределение электронной плотности. Именно последнее определяет наличие +М- или –М-эффекта. Знак, как и в случае индуктивного эффекта, определяется изменением электронной плотности.

Длина связей, σ -, π - и δ -типы химической связи, ковалентный радиус

Длина химической связи – расстояние между ядрами химически связанных атомов.

Энергия и длина связи имеют между собой определенную зависимость. Чем больше длина связи, тем меньшую энергию она имеет.

Считается, что длина химической связи является аддитивной величиной, определяемой суммой ковалентных радиусов атомов, составляющих химическую связь. Л. Полинг в своей книге привел значения ковалентных радиусов большого числа элементов.

Длина химической связи (d_{AB}) между электроотрицательным и электроположительным атомами несколько короче, чем длина, полученная сложением ковалентных радиусов элементов (r_A и r_B), составляющих молекулу. Поправка на отклонение от принципа аддитивности ковалентных радиусов учитывается уравнением Шомакера-Стивенсона:

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0,09(\chi_A - \chi_B) \quad (2.37)$$

и составляет величину $k = 0,09\Delta\chi$, где $\Delta\chi$ – разность значений электроотрицательностей атомов χ_A и χ_B .

Половина расстояния между ядрами атомов данного элемента, образующими ковалентную связь называется ковалентным радиусом. За величину ковалентного радиуса принимается половина кратчайшего межатомного расстояния в кристалле простого вещества. Другими словами, если обозначить через X атомы элемента, образующего кристалл с ковалентной связью, то для галогенов ковалентный радиус равен половине длины связи в молекуле X_2 , для серы и селена – половине длины связи в молекуле X_8 , а для углерода и кремния он принимается равным половине кратчайшего межатомного расстояния в кристаллах алмаза и кремния.

Ковалентный радиус характеризует распределение электронной плотности вблизи ядра и близок к другим характеристикам распределения электронной плотности (радиус Ван-дер-Ваальса, Боровский радиус для атома водорода и т.п.)

Сумма ковалентных радиусов должна быть равна длине ковалентной связи между двумя атомами, $R_{AB} = R_A + R_B$.

Расстояние между атомами существенно уменьшается при образовании кратных связей. Чем выше кратность связи, тем короче межатомное расстояние.

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, принадлежащими двум атомам.

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

3. Характеристики химической связи определяются типом перекрывания атомных орбиталей (АО).

4. Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов:

σ-связь (сигма-связь) – ковалентная связь, образующаяся перекрыванием электронных облаков «по осевой линии», соединяющей ядра атомов. Характеризуется осевой симметрией;

π-связь (пи) – образуется перекрыванием АО над и под воображаемой линией, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (*p-p, d-p, d-d, f-p, f-d, f-f* АО). В отличие от сигма-связи, осуществляемой перекрыванием *s*-атомных орбиталей вдоль линии соединения атомов, пи-связи, возникают при перекрывании *p*-атомных орбиталей по обе стороны от линии соединения атомов. Считается, что пи-связь реализуется в кратных связях – двойная связь состоит из одной сигма- и одной пи-связи, тройная – из одной сигма- и двух ортогональных пи-связей;

δ-связь (дельта) – образуется перекрыванием *d*-орбиталей, лежащих в параллельных плоскостях (при наложении друг на друга и перекрывании всеми четырьмя лепестками *d*-облаков в 4-х областях).

Прочность связи уменьшается: $\sigma > \pi > \delta$, т.к. уменьшается степень перекрывания.

Водородные связи

Во многих случаях, когда имеется сильная связь между молекулами или разными группами одной и той же молекулы, эту связь можно приписать атомам водорода, проявляющим двухвалентный характер. Таковы, например, димеры алифатических кислот, ион дифторида (FHF^-) и димер HF, структура которых приведена на Рис. 13.

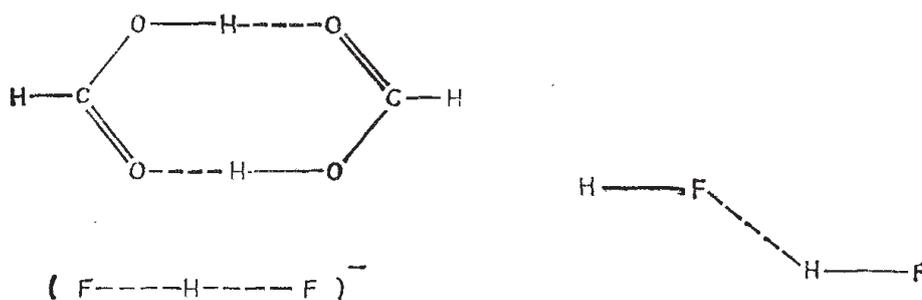


Рис. 13. Некоторые примеры структур с водородной связью

Водород служит в качестве связующего атома в другом важном классе соединений – бороводородах. Простейшим членом этого семейства является диборан (B_2H_6). Однако бороводороды обычно не рассматривают в качестве соединений с водородной связью, так как их нельзя разбить на фрагменты, представляющие собой стабильные молекулы. Здесь будет дано краткое обсуждение этих соединений лишь для того, чтобы сопоставить их с комплексами с водородной связью.

Бороводороды были названы электронодефицитными молекулами, так как они имеют достаточно электронов для образования того количества двухэлектронных связей,

которое, по-видимому, подразумевается их молекулярной геометрией. Диборан имеет семь связей В–Н, но только четырнадцать валентных электронов. Расчеты на основе метода молекулярных орбиталей показывают, что концевые связи представляют собой нормальные двухэлектронные связи, а мостиковые связи следует описывать как трехцентровые двухэлектронные связи.

На Рис. 14 показаны локализованные орбитали, найденные из результатов расчетов по методу молекулярных орбиталей. Они служат подтверждением сделанных выше заключений.

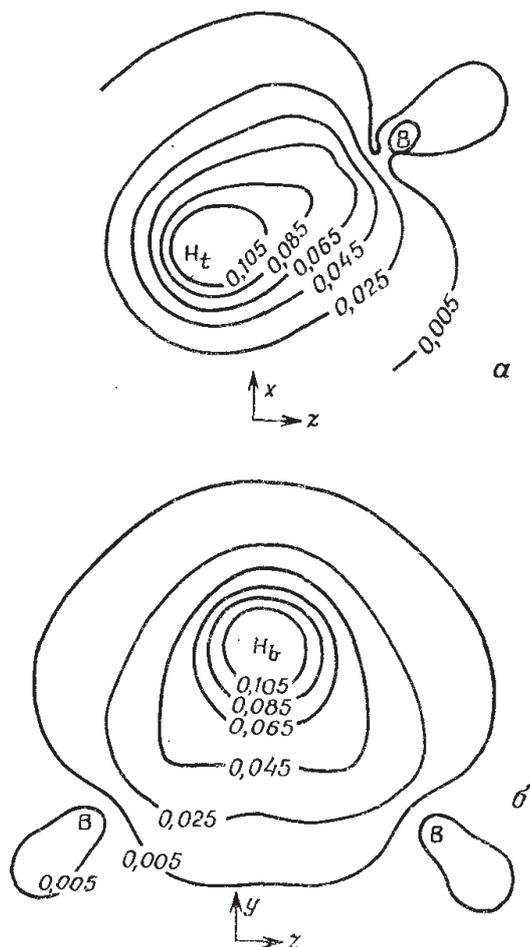


Рис. 14. Локализованные орбитали в B_2H_6 (контуры плотности для одного электрона в единицах e/a_0^3).
а – концевая В–Н-связь; б – трехцентровая связь

Термин электронодефицитный в применении к бороводородам не совсем оправдан, так как во всех случаях электронов достаточно для заполнения всех связывающих молекулярных орбиталей. Любая молекула с незаполненными связывающими орбиталями была бы мощным окислителем (акцептором электронов), что ни в коей мере не характерно для рассматриваемых молекул.

Описание на основе метода молекулярных орбиталей иона дифторида полностью отличается от описания диборана, поскольку для образования мостиковых связей здесь имеются четыре электрона. Равновесная конфигурация молекулы линейная, причем водород находится посередине отрезка F–F. Две наивысшие заполненные молекулярные орбитали образованы в основном $2p\sigma$ -орбиталями фтора и $1s$ -орбиталями водорода с некоторой добавкой $2s$ -орбиталей фтора. Низшая из двух орбиталей имеет симметрию σ_g и явля-

ется связывающей для всех трех атомов. Более высокая орбиталь σ_u (ее узел приходится на атом водорода) – разрыхляющая по отношению к атомам фтора. Однако атомы фтора достаточно удалены друг от друга, так что разрыхляющий эффект мал, и орбиталь σ_u имеет отрицательную энергию (т.е. связывает электроны), что обусловлено большой электроотрицательностью атома фтора.

Можно преобразовать σ_g - и σ_u -орбитали в эквивалентные орбитали $\theta_1 = \sigma_g + \sigma_u$ и $\theta_2 = \sigma_g - \sigma_u$, локализованные и а двух связях F–H, что демонстрирует отличие от мостиков в бороводородах, орбитали которых не могут быть локализованы на связях.

Ион дифторида не типичен для соединений с водородными связями в том отношении, что атом водорода расположен посередине между двумя тяжелыми атомами. Обычно энергии водородных связей намного меньше, чем для иона дифторида, а водород более тесно связан с одним из атомов, чем с другим, как в димере муравьиной кислоты (Рис. 13). В действительности геометрия двух компонентов, составляющих комплекс, немного отличается от их геометрии в изолированных состояниях.

Большинство систем с водородными связями наблюдалось в растворе или в кристаллах, а рассмотрение таких факторов, как сольватация или дальнедействующие кристаллические силы, может усложнить анализ связи. Всего несколько систем исследовано в газовой фазе; в их число входят некоторые простейшие молекулы, изучение которых особенно важно. В Таблице 3 приведены энергии димеризации для пяти газофазных димеров.

Таблица 3

Энергии димеризации некоторых газофазных димеров с водородной связью

Димер	Энергия димеризации, кДж·моль ⁻¹
(HF) ₂	29±4
(H ₂ O) ₂	22±6
(NH ₃) ₂	19±2
(HCl) ₂	9±1
(H ₂ S) ₂	7±1

Теория комплексов со слабой водородной связью очень близко следует теории донорно-акцепторных комплексов. Расчеты показывают, что при комплексообразовании происходит миграция электронов в направлении донорного атома водорода. Главное отличие водородной связи состоит в существовании большого электростатического притяжения в несвязывающем состоянии, которое обычно отсутствует для донорно-акцепторных комплексов. В настоящее время принято считать, что эта электростатическая энергия дает большой вклад в энергию связи, а для слабых комплексов, возможно, и доминирует.

На Рис. 15 показана корреляция между полной энергией связи, установленной при помощи неэмпирических расчетов по методу молекулярных орбиталей, и электростатическими потенциалами двух партнеров в комплексе. В верхней части рисунка приведены данные для серии комплексов с аммиаком как общим акцептором при образовании водородной связи (A–H...NH₃), причем электростатический потенциал был рассчитан на расстоянии 2 Å от протона в направлении A–H-связи. Самый сильный комплекс F–H...NH₃, самый слабый H₃C–H...NH₃. В нижней части рисунка приведены данные для комплексов с HF в качестве общего донора при образовании водородной связи (F–H...B). Потенциал был рассчитан на расстоянии 2,12 Å от акцептора, когда B – элемент первого периода, и 2,65 Å, когда B – элемент второго периода: это позволяет учесть тот факт, что расстояния H B больше для элементов второго периода. Снова самый силь-

ный комплекс $F-H \cdots NH_3$, а самый слабый $H-F \cdots P \equiv C-H$. Хотя потенциалы были рассчитаны при фиксированных расстояниях от участвующих в образовании комплекса атомов, а не на расстояниях, действительно реализующихся в комплексе, корреляция, показанная на Рис. 15, оказывается очень хорошей. Конечно, могут быть и другие существенные факторы, которые сами дают корреляцию с этими потенциалами, так что Рис. 15 не может служить указанием на то, что важны только электростатические вклады.

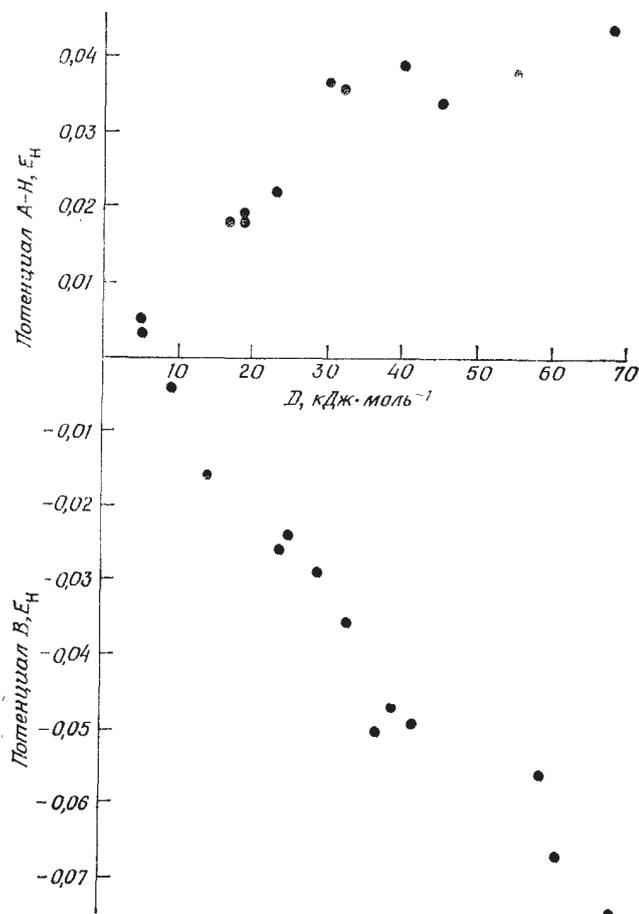


Рис. 15. Соотношение между энергией связи D комплекса АН–В и электростатическими потенциалами АН и В. Верхняя часть графика относится к разным АН с одним и тем же В(NH_3), нижняя часть – к разным В с HF

Согласно модели резонанса двух состояний, вклад в энергию связи от переноса заряда зависит от потенциала ионизации В и сродства к электрону АН. Имеются противоречивые мнения о величине энергии переноса заряда в комплексах, однако она, по-видимому, растет пропорционально кулоновской энергии по мере увеличения силы комплекса. Коллман и Аллен проанализировали результаты расчетов димера воды методом молекулярных орбиталей и нашли, что сумма энергий кулоновского притяжения и обменного отталкивания составляет -19 кДж·моль $^{-1}$; сумма энергии переноса заряда и поляризационной энергии (энергии, обусловленной поляризацией одной компоненты в поле другой компоненты) составляет -13 кДж·моль $^{-1}$, а дисперсионная энергия равна -6 кДж/моль $^{-1}$.

Большой интерес представляет геометрия комплексов с водородной связью. Почти во всех случаях атом водорода лежит на линии, соединяющей центры двух тяжелых атомов, хотя энергия, необходимая для его смещения с этой линии, по-видимому, очень мала. Расчеты показывают, что в газовой фазе молекулы очень легко изгибаются.

Как кулоновское притяжение, так и энергия переноса заряда зависят от угла изгиба, и поэтому между ними должно быть определенное равновесие. Чтобы оптимизировать энергию переноса заряда, атом водорода должен приближаться вдоль линии максимальной электронной плотности орбитали неподеленной пары В, так как при этом интеграл перекрывания S_{da} максимален. Однако было показано, что один лишь этот фактор не объясняет геометрию комплексов, поскольку такая линия не обязательно оптимальна для кулоновской энергии.

Ввиду широкого интервала прочности водородных связей в комплексах трудно найти правило, которое было бы применимо ко всем таким комплексам. На основе анализа расчетов по методу молекулярных орбиталей и данных эксперимента Аллен предложил эмпирическую формулу для расчета энергии связи D , имеющую вид

$$D = K \mu_{\text{АН}} \cdot \Delta I_{\text{В}} / R . \quad (2.38)$$

Здесь $\Delta I_{\text{В}}$ – потенциал ионизации акцептора атома водорода, измеренный относительно потенциала ионизации изоэлектронного атома благородного газа (например, H_2O относительно Ne). Расчеты показывают, что системы типа $\text{FH} \cdots \text{Ne}$ имеют энергии связи, которые могут быть объяснены единственно дисперсионными силами. Дипольный момент связи АН есть $\mu_{\text{АН}}$. Эта величина вызывает определенные сомнения, так как однозначно определен лишь полный дипольный момент молекулы. Однако ее можно оценить с использованием локализованных орбиталей молекулы. Наконец, входящая в (2.38) величина R есть межъядерное расстояние между А и В; K – константа, имеющая размерность [заряд⁻¹].

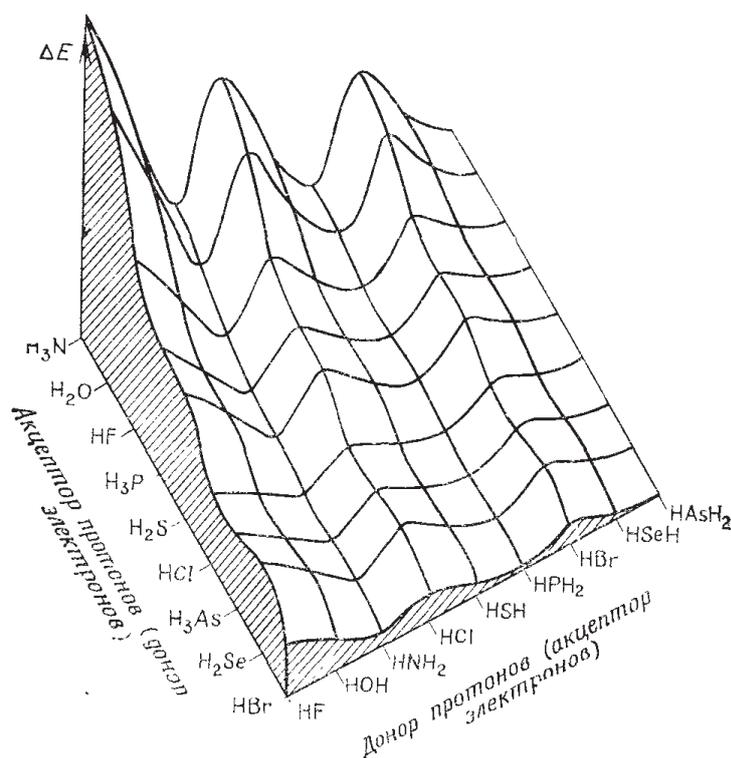


Рис. 16. Энергии комплексов с водородной связью

На Рис. 16 показана поверхность энергии связи для восьмидесяти одного комплекса, рассчитанная на основе выражения (2.38) и дающая наглядное представление о взаимосвязи между комплексами. Значение $K = 1,87e^{-1}$ позволяет воспроизвести с удовлетворительной точностью энергии газофазных димеров, приведенные в Таблице 3.

Контрольные вопросы

1. В чем суть теории отталкивания электронных пар валентных оболочек?
2. Как происходит гибридизация валентных орбиталей?
3. Почему угол между атомами водорода в молекуле воды не равен 180° ?
4. В чем суть метода линейной комбинации атомных орбиталей?
5. Каково физическое обоснование приближения ЛКАО?
6. Что такое длина химической связи?
7. Как изменяется расстояние между атомами при образовании между ними кратных связей?
8. Что такое электроотрицательность?
9. При каких условиях ковалентная связь является неполярной?
10. Что такое мезомерный эффект?

ТЕМА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ

Методы молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики – метод, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения.

Основные положения метода:

– Для описания движения атомов или частиц применяется классическая механика. Закон движения частиц находят при помощи аналитической механики.

– Силы межатомного взаимодействия можно представить в форме классических потенциальных сил (как градиент потенциальной энергии системы).

– Точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического (термодинамического) характера.

– Наборы конфигураций, получаемые в ходе расчетов методом молекулярной динамики, распределены в соответствии с некоторой статистической функцией распределения, например отвечающей микроканоническому распределению.

Метод молекулярной динамики применим, если длина волны Де Бройля атома (или частицы) много меньше, чем межатомное расстояние.

Также классическая молекулярная динамика не применима для моделирования систем, состоящих из легких атомов, таких как гелий или водород. Кроме того, при низких температурах квантовые эффекты становятся определяющими и для рассмотрения таких систем необходимо использовать квантовохимические методы. Необходимо, чтобы времена, на которых рассматривается поведение системы, были больше, чем время релаксации исследуемых физических величин.

Метод классической (полноатомной) молекулярной динамики позволяет с использованием современных ЭВМ рассматривать системы, состоящие из нескольких миллионов атомов на временах порядка нескольких пикосекунд. Применение других подходов (тяжело-атомные, крупнозернистые (coarse-grained) модели) позволяет увеличить шаг интегрирования и тем самым увеличить доступное для наблюдения время до порядка микросекунд. Для решения таких задач все чаще требуются большие вычислительные мощности, которыми обладают суперкомпьютеры.

Метод молекулярной динамики, изначально разработанный в теоретической физике, получил большое распространение в химии и, начиная с 1970-х годов, в биохимии и биофизике. Он играет важную роль в определении структуры белка и уточнении его свойств. Взаимодействие между объектами может быть описано силовым полем (классическая молекулярная динамика), квантовохимической моделью или смешанной теорией, содержащей элементы двух предыдущих.

Наиболее популярными пакетами программного обеспечения для моделирования динамики биологических молекул являются: AMBER, CHARMM (и коммерческая версия CHARMM), GROMACS, GROMOS, LAMMPS, HOOMD-blue и NAMD.

Методы молекулярной механики, их силовые поля и потенциалы

Молекулярная механика – один из подходов в молекулярном моделировании, использующий классическую механику для описания физических основ модели. Атомы (ядра с электронами) представляются точечными массами с соответствующими зарядами. Взаимодействия между соседними атомами включают упругие взаимодействия (соответствующие химическим связям) и силы Ван-дер-Ваальса, описываемые традиционно по-

тенциалом Леннард-Джонса. Электростатические взаимодействия вычисляются по закону Кулона. Атомам в пространстве присваиваются Декартовы или внутренние координаты; в динамических расчетах атомам также могут быть присвоены скорости, соответствующие температуре. Обобщающее математическое выражение известно как потенциальная функция и соответствует внутренней энергии системы – термодинамической величине, равной сумме потенциальной и кинетической энергии. Потенциальная функция представляет потенциальную энергию как сумму энергетических членов, соответствующих отклонению от равновесных значений в длинах связей, валентных и торсионных углах, и членов для не связанных пар атомов, соответствующих ван-дер-ваальсовым и электростатическим взаимодействиям.

Набор параметров, состоящий из равновесных значений длин связей, валентных углов, величин парциальных зарядов, силовых констант и ван-дер-ваальсовых параметров, называется *силовым полем*. Различные реализации молекулярной механики используют слегка отличающиеся математические выражения и, следовательно, различные константы в потенциальной функции. Распространенные силовые поля, используемые в настоящее время, были разработаны с использованием точных квантовых расчетов и (или) подгонкой под экспериментальные данные.

Для поиска локального минимума потенциальной энергии используются соответствующие методы минимизации (например, метод наискорейшего спуска и метод сопряженных градиентов), а для изучения эволюции систем во времени используются методы молекулярной динамики. Низшие энергетические состояния более стабильны и имеют более важное значение из-за своей роли в химических и биологических процессах. Молекулярно-динамические расчеты, с другой стороны, предсказывают поведение системы во времени. И для минимизации, и для молекулярной динамики главным образом используется второй закон Ньютона. Интегрирование этого закона движения с помощью различных алгоритмов приводит к получению траекторий атомов в пространстве и времени. Сила, действующая на атом, определяется как отрицательная производная функции потенциальной энергии.

Молекулы могут быть смоделированы как в вакууме, так и в присутствии растворителя, например воды. Расчеты систем в вакууме называются *расчетами «в газовой фазе»*, в то время как расчеты, включающие молекулы растворителя, называются *расчетами «с явно заданным растворителем»*. Другая группа расчетов учитывает наличие растворителя оценочно, с помощью дополнительных членов в потенциальной функции – так называемые *расчеты «с неявным растворителем»*.

В настоящее время методы молекулярного моделирования широко используются при изучении структуры, динамики и термодинамики неорганических, биологических и полимерных систем. Среди биологических явлений, которые исследуются методами молекулярного моделирования, сворачивание белков, ферментативный катализ, стабильность белков, конформационные превращения и процессы молекулярного узнавания в белках, ДНК и мембранах.

Квантово-химические методы расчета

В настоящее время объектами квантово-химических расчетов электронной структуры и свойств являются самые разнообразные по составу и размерам молекулярные системы. Поэтому актуальной задачей является достижение приемлемой точности расчета их моделей при разумных затратах компьютерного времени. Это требует использования различных квантово-химических методов в зависимости от условий решаемых задач. Важнейшим этапом осуществления квантово-химических расчетов, решающим образом определяющим результаты, является выбор конкретного метода расчета.

Выделяют три типа наиболее широко используемых квантово-химических методов: неэмпирические, полуэмпирические и эмпирические.

Неэмпирические квантово-химические методы основаны на последовательном решении уравнения Шредингера для многоэлектронной задачи. Возникающие квантово-химические интегралы рассчитываются по математическим формулам с использованием только значений фундаментальных постоянных. Обычно применяется грубое приближение Борна – Оппенгеймера, и ядра молекулы рассматриваются как точечные заряды. Данные методы часто называют методами *ab initio* (лат. – от начала). Они применяются для следующих целей: проверки известных и новых теоретических положений квантовой химии; интерпретации экспериментальных данных о свойствах небольших молекул; расчета свойств и прогнозирования новых соединений; моделирования отдельных этапов физико-химических и химических процессов. Широко применяемым неэмпирическим квантово-химическим методом является метод Хартри – Фока в приближении MO LCAO.

К данной группе методов можно отнести метод теории функционала плотности. В нем используются специально подобранные функционалы для правильного описания теорией экспериментальных данных. Этот метод в принципе менее строг, чем метод *ab initio*. Он менее надежен и точен для расчета свойств малых молекул и молекулярных систем с небольшим числом электронов. Однако при расчетах электронного строения и свойств крупных молекулярных систем обычно метод теории функционала плотности более производительен и за соизмеримое время расчета дает более точные результаты, чем метод HF. Подбор, хотя и исключительно теоретический, вида функционалов метода для описания экспериментальных данных относит его ближе к границе с полуэмпирическими методами.

Неэмпирические методы удовлетворяют вариационному принципу и полученные с их помощью решения считаются тем точнее, чем ниже рассчитанная полная энергия молекулярной системы.

Полу эмпирические квантово-химические методы расчета основываются в основном на упрощенных теоретических схемах, вытекающих из уравнений метода *ab initio*. При этом прямым образом учитываются не все электроны, а только валентные и не все квантово-химические интегралы, определяемые уравнениями Роотхана для рассматриваемых электронов, а только наиболее значимые и легко рассчитываемые. Часть интегралов выбирается в виде численных значений исходя из экспериментальных данных, другая часть аппроксимируется удобными аналитическими выражениями, а третья часть вовсе не рассчитывается – они принимаются равными нулю. Появляющиеся при этом погрешности метода стараются компенсировать введением специальных параметров, которые находятся из условия оптимальной передачи выбранного свойства заданного класса соединений. К числу таких методов относятся, например, методы нулевого дифференциального перекрытия. Методы данной группы не удовлетворяют вариационному принципу, так что более подходящий метод не оценивается по значению рассчитанной полной энергии. Критерием является минимум погрешности рассчитанного свойства.

Эмпирические методы квантовой химии базируются на экспериментально определяемых свойствах атомов и молекул и связанных с ними понятиях. К таким свойствам и понятиям относятся: геометрические параметры молекул, ковалентный и ионный радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, ионность связи, разнообразные электронные (индуктивный, сопряжения, гиперконъюгации, 1–3-взаимодействия и т.н.) и пространственные эффекты заместителей у атомов в составе молекулы и др. Большое значение здесь имеют эмпирически определяемые потенциалы межатомного взаимодействия и рассчитываемые на основании представлений электростатики энергии межмолекулярных взаимодействий. Эмпирические методы квантовой химии нередко дают весьма хорошие результаты. Например, при воспроизведении геометрических параметров классических молекулярных структур, расчетах конформационных изо-

меров неполярных органических молекул, сопоставлении относительных данных по реакционной способности структурно-подобных соединений и др. Квинтэссенцией эмпирических подходов для описания геометрической структуры, эффективных зарядов атомов, дипольных моментов, ряда энергетических характеристик и некоторых других свойств молекулярных систем является метод молекулярной механики.

Для практического осуществления расчетов электронной структуры и обсуждения свойств атомных и молекулярных систем с помощью квантово-химических методов используют конкретные математические выражения для орбитали. Подчеркнем еще раз, что орбиталь – точная функция, описывающая состояние одного электрона в атомно-молекулярной системе. Однако вид орбитали известен в редких случаях. Поэтому практически используют приближенные выражения для орбиталей.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит метод молекулярной динамики?
2. Перечислите основные положения метода молекулярной динамики?
3. Когда применим метод молекулярной динамики?
4. Какие пакеты программного обеспечения для моделирования молекулярной динамики Вы знаете?
5. Какие типы квантово-химических методов Вы знаете?
6. Приведите примеры использования методов молекулярного моделирования.

ТЕМА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФАЗА

Науки, изучающие кристаллическую фазу

Минералогия (от лат. *minera* «руда» + др.-греч. *λόγος* «учение, наука») – наука о минералах, изучает их внешний вид, геометрические формы (кристаллография), физические свойства (кристаллофизика) и химический состав и свойства (кристаллохимия). Современная минералогия изучает особенности структуры минералов, процессы и условия их образования и изменения, закономерности их совместного нахождения в природе, а также условия и методы их синтеза и использования.

Минералогия принадлежит к числу геологических наук, изучающих минералы, вопросы их генезиса, квалификации. Минералогия изучает состав, свойства, структуры и условия образования минералов.

Кристаллография – наука о кристаллах, их структуре, возникновении и свойствах. Она тесно связана с минералогией, физикой твердого тела и химией. Исторически кристаллография возникла в рамках минералогии, как наука, описывающая идеальные кристаллы.

Задачей кристаллографии является изучение строения, физических свойств кристаллов, условий их образования, разработка методов исследования и определения вещества по кристаллической форме, физическим особенностям и т.п. В кристаллографии выделяют направления работ:

- физическая кристаллография: изучает физические свойства кристаллов – механические, тепловые, оптические;
- геометрическая кристаллография: изучает формы кристаллов;
- кристаллогенез: изучает образование и рост кристаллов;
- кристаллохимия: изучает связь между химическим составом вещества и его физическими и химическими свойствами.

Кристаллофизика, физика кристаллов – наука (раздел молекулярной физики/кристаллографии), изучающая физические свойства кристаллов [в связи с их строением] и других анизотропных сред. Исследует закономерности таких явлений как: двойное лучепреломление и вращение плоскости поляризации света, прямой и обратный пьезоэффекты, электрооптический эффект, генерация световых гармоник...

Кристаллофизика непосредственно связана с кристаллохимией.

Кристаллохимия – наука о кристаллических структурах и их связи с природой вещества. Кристаллохимия изучает пространственное расположение и химическую связь атомов в кристаллах, а также зависимость физических и химических свойств кристаллических веществ от их строения. Будучи разделом химии, кристаллохимия тесно связана с кристаллографией. Источником экспериментальных данных о кристаллических структурах являются главным образом рентгеноструктурный анализ, структурная электронография и нейтронография, с помощью которых определяют абсолютные величины межатомных расстояний и углы между линиями химических связей (валентные углы). Кристаллохимия располагает обширным материалом о кристаллических структурах десятков тысяч химических веществ, включая такие сложные объекты, как белки и вирусы.

Описание структуры кристаллов

При описании идеального кристалла будем предполагать, что он занимает все бесконечное трехмерное пространство. Рассмотрим сначала *трансляционную симметрию кристалла*.

Идеальный кристалл можно построить путем бесконечного закономерного повторения в пространстве одинаковых структурных единиц. В наиболее простых кристаллах (Au, Ag, Cu, Na) структурная единица состоит из одного атома. В кристаллах сложных соединений структурная единица может содержать несколько атомов или молекулярных групп. Кристалл может состоять из атомов нескольких химических элементов или содержать связанные группы одинаковых атомов (например, кристалл H_2).

Кристаллическую структуру, обладающую трансляционной симметрией, можно получить путем периодически повторенной в пространстве *элементарной ячейки* (*элементарной части*) кристалла, которая должна удовлетворять двум условиям: а) при умножении элементарной ячейки векторами трансляций покрывается все пространство, занимаемое кристаллом; б) элементарная ячейка имеет минимальный объем. В общем случае элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда (Рис. 17). С каждым узлом элементарной ячейки связана некоторая группа атомов – *базис*.

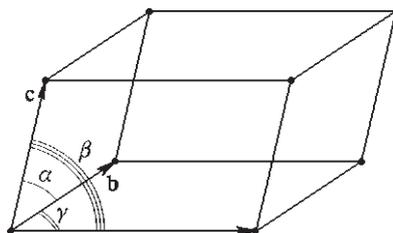


Рис. 17. Базисные векторы и элементарный параллелепипед

Определим операцию *трансляции* как бесконечное преобразование симметрии, которое производит перенос гомологичных (соответственных) точек на определенное расстояние в трехмерном пространстве кристалла. *Вектор трансляции* связывает между собой положения любых узлов решетки:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (4.1)$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} – базисные векторы, а n_1 , n_2 и n_3 – все возможные целые числа (не только положительные, но и отрицательные, а также ноль). Тогда можно ввести три *вектора основных* (*элементарных*) *трансляций* таких, что при рассмотрении из точки \mathbf{r} атомная решетка будет иметь тот же вид, что и при рассмотрении из точки \mathbf{r}' :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}. \quad (4.2)$$

Основные или базисные векторы трансляций иногда обозначают также в виде \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Совокупность точек \mathbf{r}' при различных значениях чисел n_1 , n_2 , n_3 определяет пространственную решетку, представляющую собой регулярное периодическое расположение точек в трехмерном пространстве. Тогда можно записать определение:

Решетка + Базис = Кристаллическая структура.

Векторы элементарных трансляций обычно сопоставляют с осями кристаллографической системы координат, в общем случае, косоугольной. Если узлы решетки находятся только в углах элементарного параллелепипеда, он называется примитивным (см., например, Рис. 17).

Решетка дает нам размер и форму повторяющейся единицы структуры, ее элементарную ячейку, но не определяет, каково же расположение вещества внутри самой элементарной ячейки.

Таким образом, для описания структуры конкретного кристалла необходимо:

- определить кристаллическую решетку;
- выбрать кристаллографическую систему координат;
- найти базис;

– установить набор преобразований симметрии, совмещающих кристаллическую структуру саму с собой.

Типы решеток Бравэ

При описании любого кристаллического твердого тела используется фундаментальное понятие *решетки Бравэ*, которое характеризует периодическую структуру, образуемую повторяющимися элементами кристалла. Эти элементы могут представлять собой отдельные атомы, группы атомов, молекулы, ионы и т.п., однако в понятии решетки Бравэ находит свое отражение только геометрия расположения элементов независимо от того, что в действительности представляют собой эти элементы.

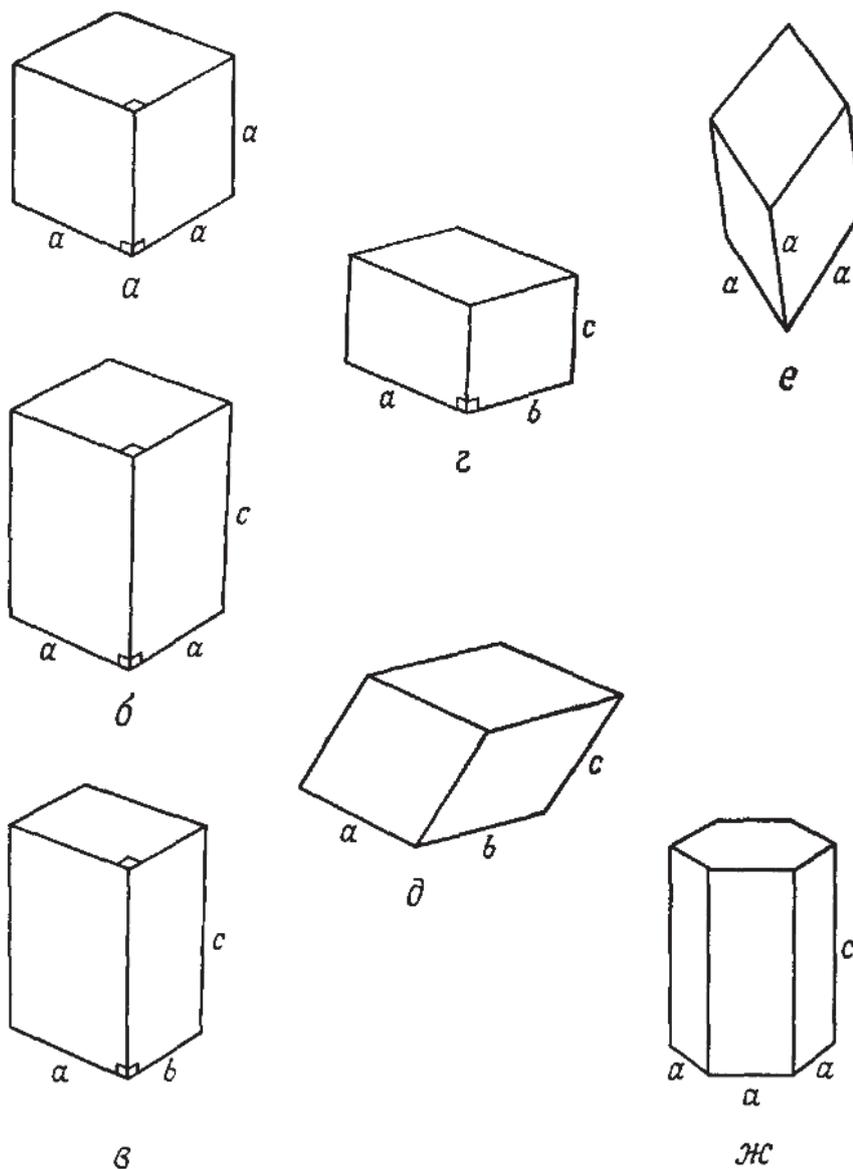


Рис. 18. Объекты с симметриями точечных групп решеток Бравэ, принадлежащих семи кристаллическим системам: кубической (а), тетрагональной (б), ромбической (в), моноклинной (г), триклинной (д), тригональной (е), гексагональной (ж)

Решетка Бравэ – это бесконечная периодическая структура, образованная дискретными точками и имеющая абсолютно одинаковый пространственный порядок и ориентацию независимо от того, какую ее точку мы принимаем за исходную.

Трехмерная решетка Бравэ образована всеми точками с радиусами-векторами \mathbf{R} вида (4.1).

С точки зрения симметрии решетка Бравэ задается путем указания всех жестких операций (то есть операций, сохраняющих расстояния между всеми точками решетки), которые переводят решетку в саму себя. Совокупность таких операций образует группу симметрии, или пространственную группу решетки Бравэ.

В число операций группы симметрии решетки Бравэ входят все трансляции на векторы решетки. Кроме того, в нее в общем случае входят также повороты, отражения и инверсии, которые переводят решетку в саму себя.

Любую операцию симметрии решетки Бравэ можно построить из трансляции T_r на вектор \mathbf{R} решетки и жесткой операции, оставляющей неподвижной, по крайней мере, одну из точек решетки. Все вместе эти операции составляют *полную группу симметрии решетки Бравэ*.

При изучении операций симметрии, отличных от трансляционной, часто рассматривают не всю пространственную группу решетки Бравэ, а лишь те операции, которые оставляют неподвижной одну из ее точек. Это подмножество полной группы симметрии решетки Бравэ называют *точечной группой решетки Бравэ*. Существуют только *семь различных точечных групп*, которые может иметь решетка Бравэ. Любая кристаллическая структура принадлежит к одной из *семи кристаллических систем* в зависимости от того, какая из семи точечных групп является точечной группой лежащей в ее основе решетки Бравэ.

Если не ограничиваться точечными операциями и рассматривать полную группу симметрии решетки Бравэ, то оказывается, что решетка Бравэ может иметь одну из четырнадцати различных пространственных групп. Следовательно, с точки зрения симметрии существует *четырнадцать видов решеток Бравэ*, каждая из которых относится к одной из кристаллических систем:

Кубическая система (3 решетки). Кубическая система содержит те решетки Бравэ, точечная группа которых совпадает с группой симметрии куба (Рис. 18, а). Три решетки Бравэ с неэквивалентными пространственными группами обладают кубической точечной группой: *простая кубическая*, *объемно-центрированная кубическая (о.ц.к.)* и *гранецентрированная кубическая (г.ц.к.)* (Рис. 19).

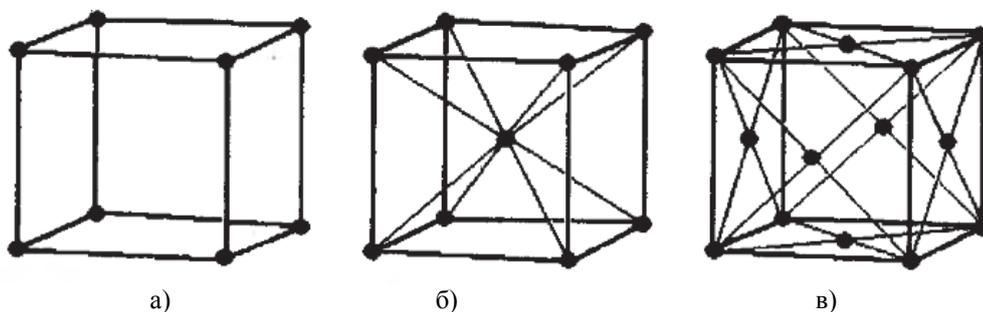


Рис. 19. Кубические решетки Бравэ (а – простая кубическая, б – объемно-центрированная кубическая, в – гранецентрированная)

Тетрагональная система (2 решетки). Чтобы понизить симметрию куба, можно взять его за противоположные грани и вытянуть в прямую призму с квадратным основа-

нием, но с высотой, не равной сторонам квадрата (Рис. 18, б). Группа симметрии такого объекта есть тетрагональная группа. Растягивая подобным образом простую кубическую решетку, можно получить *простую тетрагональную* решетку Бравэ. Последняя определяется как решетка Бравэ, порождаемая тройкой взаимно перпендикулярных основных векторов, из которых лишь два имеют равную длину. Третью ось называют с-осью. Растягивая аналогичным образом объемноцентрированную и гранецентрированную кубические решетки, удастся получить лишь одну решетку тетрагональной системы – *центрированную тетрагональную* (Рис. 20) (объемноцентрированная и гранецентрированная тетрагональные решетки не отличаются друг от друга).

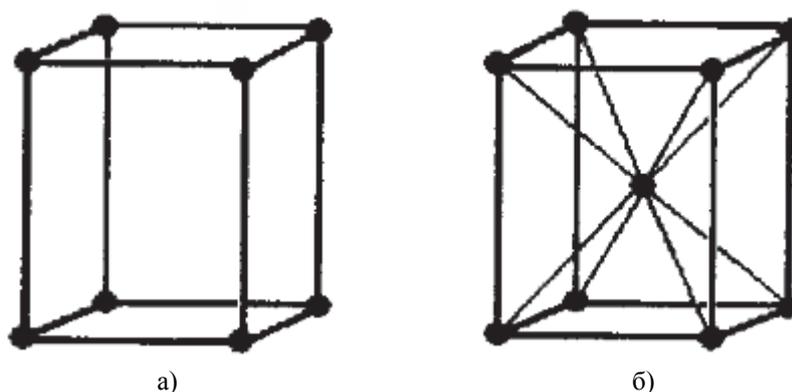


Рис. 20. Тетрагональные решетки Бравэ (а – простая тетрагональная, б – объемноцентрированная)

Ромбическая система (4 решетки). Переходя к менее симметричным деформациям куба, мы можем понизить тетрагональную симметрию, преобразовав в прямоугольники квадратные грани объекта, показанного на Рис. 18, б. В результате получается объект с тремя взаимно перпендикулярными ребрами неравной длины (Рис. 18, в), группу симметрии которого называют ромбической. Вытягивая простую тетрагональную решетку вдоль одной из а-осей, мы приходим к *простой ромбической* решетке Бравэ (Рис. 21, а). Если, однако, простую тетрагональную решетку растянуть вдоль диагонали квадрата основания, то получится вторая решетка Бравэ с ромбической точечной группой симметрии, называемая *базоцентрированной ромбической* (Рис. 21, б). Поступая таким же образом, можно понизить двумя способами точечную симметрию центрированной тетрагональной решетки, превратив ее в ромбическую. Таким образом мы получим *объемноцентрированную ромбическую* решетку Бравэ (Рис. 21, в) и *гранецентрированную ромбическую* решетку (Рис. 21, г).

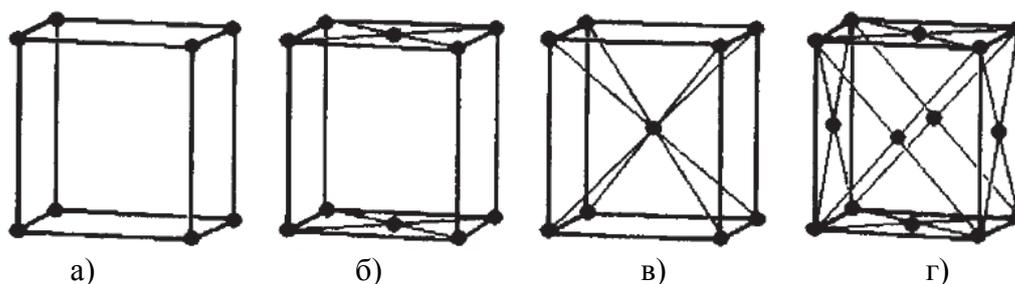


Рис. 21. Ромбические решетки Бравэ (а – Примитивная, б – базоцентрированная, в – объемноцентрированная, г – гранецентрированная)

Моноклинная система (2 решетки). Ромбическую симметрию можно понизить, превратив прямоугольные грани, перпендикулярные с-оси на Рис. 18, в, в произвольные параллелограммы. Получающийся объект (Рис. 18, г) имеет моноклинную группу симметрии. Искажая таким образом простую ромбическую решетку, мы получаем *простую моноклинную* решетку Бравэ (Рис. 22, а), не имеющую никаких других элементов симметрии, помимо возникающих из-за того, что такая решетка порождается тройкой основных векторов, один из которых перпендикулярен плоскости, где лежат два других. Искажая аналогичным образом базоцентрированную ромбическую решетку Бравэ, мы тоже получаем простую моноклинную пространственную группу. Однако если исказить подобным образом гранецентрированную или объемноцентрированную ромбические решетки Бравэ, то в результате возникнет *центрированная моноклинная* решетка Бравэ (Рис. 22, в).

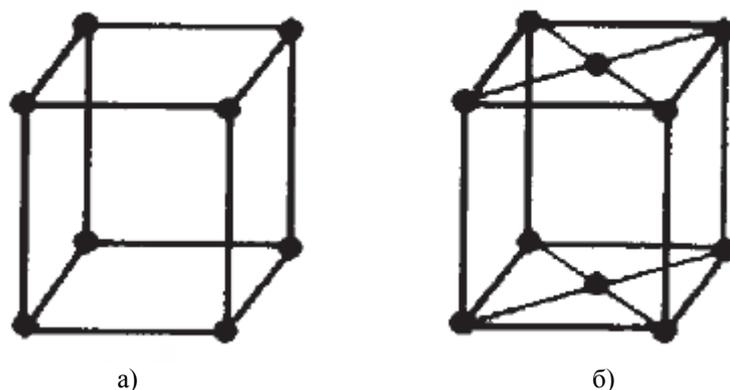


Рис. 22. Моноклинные решетки Бравэ (а – простая, б – базоцентрированная)

Заметим, что двум тетрагональным решеткам Бравэ соответствуют две моноклинные решетки. Удвоение числа решеток в ромбическом случае связано с тем, что прямоугольная и центрированная прямоугольная сетки имеют различные двумерные группы симметрии, тогда как группы симметрии квадратной и центрированной квадратной сеток совпадают, как и группы симметрии сетки параллелограммов и центрированной сетки параллелограммов.

Триклинная система (1 решетка). Искажение куба завершится, если наклонить с-ось на Рис. 18, г так, чтобы она более не была перпендикулярна двум другим осям. Получающийся в результате объект не должен удовлетворять никаким ограничениям, кроме требования параллельности противоположных граней. Искажая таким путем любую из моноклинных решеток Бравэ, можно построить триклинную решетку Бравэ (Рис. 18, д). Эта решетка Бравэ порождается тройкой основных векторов, не связанных какими-либо соотношениями, следовательно, она представляет собой решетку Бравэ с минимальной симметрией. Все же триклинная группа не является группой объекта без всякой симметрии, поскольку решетка Бравэ всегда инвариантна относительно инверсии с центром в любой точке решетки.

Тригональная система (1 решетка). Тригональная точечная группа описывает симметрию объекта, который получается, если растянуть куб вдоль объемной диагонали (Рис. 18, е). В результате такого искажения любой из трех кубических решеток Бравэ возникает ромбоэдрическая (или тригональная) решетка Бравэ. Она порождается тремя основными векторами равной длины, образующими равные углы друг с другом.

Гексагональная система (1 решетка). Гексагональная точечная группа не имеет отношения к кубу. Это группа симметрии правильной шестиугольной призмы (Рис. 18, ж).

Простая гексагональная решетка Бравэ имеет гексагональную точечную группу и является единственной решеткой Бравэ в гексагональной системе.

Элементарная кристаллическая ячейка

Все пространство можно заполнить непримитивными элементарными ячейками (их называют условными элементарными ячейками). *Элементарная ячейка* представляет собой такую область, которая заполняет все пространство без перекрытия, если ее подвернуть трансляциям, принадлежащим некоторому подмножеству всех трансляций, образующих решетку Бравэ. *Условную элементарную ячейку* обычно выбирают так, чтобы она была больше примитивной и обладала требуемой симметрией. Например, для описания о.ц.к. решетки часто используют кубическую условную ячейку (Рис. 23, а), которая в два раза больше соответствующей примитивной ячейки, а для описания г.ц.к. решетки кубическую условную ячейку (Рис. 23, б), которая в четыре раза превосходит по объему примитивную г.ц.к. ячейку. (Нетрудно убедиться, что эти условные ячейки в два и четыре раза больше примитивных; для этого достаточно подсчитать, сколько точек решетки будет содержать условная кубическая ячейка, расположенная так, чтобы на ее поверхности не было точек.) величины, определяющие размер элементарной ячейки (для кубических кристаллов это одна величина a), называют постоянными решетки.

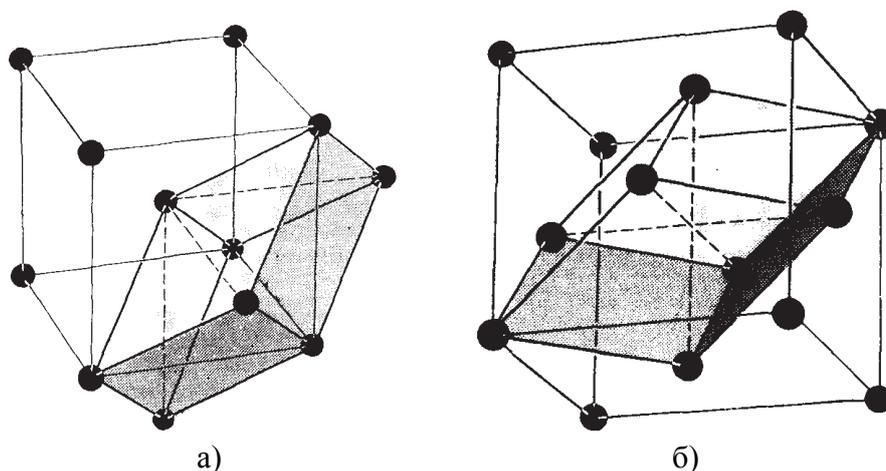


Рис. 23. Примитивная и условная ячейки для о.ц.к. (а) и г.ц.к. (б) решетки Бравэ

Контрольные вопросы

1. Какие науки изучают кристаллическую фазу?
2. Чем кристаллография отличается от кристаллофизики?
3. Что означает «трансляционная симметрия»?
4. Что такое базис решетки?
5. Перечислите типы решеток Бравэ.
6. Что такое элементарная ячейка?
7. Что такое группа симметрии?
8. Какие операции симметрии входят в группы симметрии решетки Бравэ?
9. Что называют точечной группой симметрии?
10. Что такое вектор трансляции?

ТЕМА 5. ЭЛЕМЕНТЫ И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ И ДЛЯ КРИСТАЛЛА

Элементы и операции симметрии

Элементы симметрии представляют собой геометрические места, относительно которых осуществляются операции симметрии. При этом различают:

- элементы симметрии 1 рода – оси симметрии (оси вращения);
- элементы симметрии 2 рода – плоскости симметрии (зеркальные плоскости), центры симметрии (центры инверсии) и оси зеркального отражения.

Под термином операции симметрии понимают геометрические операции, осуществляемые на элементах симметрии и переводящие объект (молекулу или кристаллическую решетку) в неотличимую, эквивалентную или идентичную ориентацию.

Различают следующие операции симметрии:

Повороты на угол, кратный $2\pi/n$, вокруг некоторой оси. Такую ось называют осью n -го порядка.

Отражения. Отражение переводит каждую точку в ее зеркальное изображение относительно некоторой плоскости, называемой зеркальной.

Инверсии. При инверсии имеется всего одна неподвижная точка. Если эту точку взять за начало отсчета, то любая другая точка \mathbf{r} переходит в $-\mathbf{r}$.

Повороты с отражениями. Даже если поворот на угол $2\pi/n$ не является элементом симметрии, иногда такой поворот с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной его оси, может принадлежать группе симметрии. Тогда подобную ось называют зеркально-поворотной осью n -го порядка.

Повороты с инверсией. Аналогично иногда поворот на угол $2\pi/n$ с последующей инверсией относительно точки, лежащей на оси поворота, оказывается элементом симметрии, хотя сам такой поворот им не является. Тогда эту ось называют инверсионной осью n -го порядка.

Симметрия молекул

В применении к молекулам наиболее важными элементами симметрии являются ось и плоскость симметрии. Из операций симметрии чаще используются две: вращение вокруг оси симметрии и отражение в зеркальной плоскости.

Если в молекуле зеркальная плоскость отсутствует, то такая молекула несовместима со своим зеркальным изображением. Это свойство называется *хиральностью*, а сами молекулы – *хиральными*. Термин «хиральность» означает, что два предмета относятся друг к другу как левая и правая руки (от греч. хирос – рука) и представляют собой зеркальные изображения, не совпадающие при попытке совместить их в пространстве.

По наличию или отсутствию хиральности *стереоизомеры* (т.е. изомеры, обладающие идентичной химической структурой, но отличающиеся по расположению атомов в пространстве) подразделяются на *энантиомеры* и *диастереомеры*.

Энантиомеры – это стереоизомеры, хиральные молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Они представляют собой два оптических антипода и поэтому называются также оптическими изомерами.

Стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами, называются *диастереоизомерами* или, короче, *диастереомерами*. Молекулы диастереомеров могут быть хиральными и ахиральными.

Точечные и пространственные группы

Обратимся к структурам, которые получаются, если произвольный объект подвергнуть трансляциям, образующим решетку Бравэ, и попытаемся классифицировать группы симметрии таких структур. Они зависят как от симметрии объекта, так и от симметрии решетки Бравэ. Поскольку мы теперь не требуем, чтобы объекты имели максимальную (т.е. сферическую) симметрию, число групп симметрии значительно возрастает: существует 230 различных групп симметрии решеток с базисами – 230 *пространственных групп*.

Точечные группы, возможные для произвольной кристаллической структуры, также все перечислены. Они описывают операции симметрии, переводящие кристаллическую структуру в саму себя и оставляющие при этом неподвижной одну из ее точек, т.е. нетрансляционные элементы симметрии. Кристаллическая структура может иметь тридцать две различные точечные группы; их называют *тридцатью двумя кристаллографическими точечными группами*. (Сравните это с семью точечными группами, которые получаются при требовании полной симметрии базиса.)

Числа различных групп для произвольного и сферически симметричного базисов сопоставлены в Таблице 4.

Таблица 4

Точечные и пространственные группы решеток Бравэ и кристаллических структур

	Решетка Бравэ (сферически-симметричный базис)	Кристаллическая структура (базис произвольной симметрии)
Число точечных групп	7 (7 кристаллических систем)	32 (32 кристаллографические точечные группы)
Число пространственных групп	14 (14 решеток Бравэ)	230 (230 пространственных групп)

Тридцать две кристаллографические точечные группы можно построить из семи точечных групп решетки Бравэ, рассматривая систематически все возможные способы понижения симметрии объектов на Рис. 18, описываемых этими группами.

Построение дает двадцать пять новых групп. Каждая из них связана с одной из семи кристаллических систем в соответствии со следующим правилом. Любая группа, построенная путем понижения симметрии объекта, описываемого некоторой кристаллической системой, продолжает принадлежать этой системе до тех пор, пока симметрия не понизится настолько, что все оставшиеся операции симметрии объекта могут быть найдены также и в менее симметричной кристаллической системе; когда это происходит, группу симметрии объекта относят к менее симметричной системе. Следовательно, кристаллографическая точечная группа принадлежит к кристаллической системе, обладающей наименьшей симметрией из семи точечных групп решетки Бравэ, содержащих в себе все операции симметрии данной кристаллографической группы.

Кристаллографические точечные группы могут содержать операции симметрии следующего вида: повороты, отражения, инверсии, повороты с отражениями, повороты с инверсией. Важно отметить, что решетка Бравэ может иметь только оси 2-, 3-, 4- и 6-го порядка. Поскольку кристаллографические точечные группы содержатся в точечных группах решеток Бравэ, они также могут иметь лишь оси этого порядка.

Для каждой кристаллической системы можно построить кристаллическую структуру с иной пространственной группой, помещая объект с симметрией каждой из точечных групп этой системы в каждую из решеток Бравэ системы. Таким способом, однако, удается получить лишь 61 пространственную группу, как это видно из Таблицы 5.

Перечисление простых пространственных групп

Система	Число точечных групп	Число решеток Бравэ	Произведение
Кубическая	5	3	15
Тетрагональная	7	2	14
Ромбическая	3	4	12
Моноклинная	3	2	6
Триклинная	2	1	2
Гексагональная	7	1	7
Тригональная	5	1	5
Всего	32	14	61

Мы можем дополнительно насчитать еще пять групп, замечая, что объект с тригональной симметрией, будучи помещен в гексагональную решетку Бравэ, дает еще не учтенную выше пространственную группу. Другие семь групп возникают в тех случаях, когда объект с симметрией данной точечной группы может быть ориентирован в решетке Бравэ несколькими различными способами, из-за чего появляется несколько пространственных групп. Все 73 такие пространственные группы называют *симморфными*.

Большинство пространственных групп *несимморфны* и содержат операции, которые не могут быть построены из трансляций, образующих решетку Бравэ, и операций точечных групп. Для наличия подобных добавочных операций необходимо существование каких-либо определенных соотношений между размерами базиса и периодами решетки Бравэ. Когда размеры базиса находятся в определенном соотношении с длинами основных векторов решетки, могут появляться два новых типа операций.

Винтовые оси. Кристаллическая структура с винтовой осью переходит в саму себя при трансляции на вектор, не принадлежащий решетке Бравэ, с последующим поворотом вокруг оси, вдоль которой производилась трансляция.

Плоскости скольжения. Кристаллическая структура с плоскостью скольжения переходит в саму себя при трансляции на вектор, не принадлежащий решетке Бравэ, с последующим отражением в плоскости, содержащей этот вектор.

Для краткого обозначения пространственных групп обычно применяются международная система обозначений и система Шенфлиса.

Сингонии

Кристаллы делят также на 7 сингоний (сингония в дословном переводе – сходноугольность). В одну сингонию объединяют кристаллы, у которых одинакова симметрия элементарных ячеек и одинакова система координат.

В высшей категории одна сингония – кубическая. Прямоугольная система координат: $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, элементарная ячейка представляет собой куб. Оси X , Y , Z параллельны трем взаимно перпендикулярным осям симметрии 4, или $\bar{4}$, или 2 порядка.

К средней категории относят три сингоний.

Тригональная. Для нее выполняется: $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Система координат не прямоугольная, строится на ортах различной длины. За ось Z принимают ось симметрии 3, или $\bar{3}$ порядка, оси X и Y лежат в плоскости, перпендикулярной оси Z , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями 2 порядка.

Тетрагональная. Для нее выполняется: $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Система координат прямоугольная и строится на ортах различной длины. За ось Z принимают ось симметрии 4, или $\bar{4}$ порядка. Оси X и Y лежат в плоскости, перпендикулярной оси Z , и выби-

раются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями 2 порядка.

Гексагональная. Для нее выполняется: $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Система координат не прямоугольная, строится на осях различной длины. За ось Z принимают ось симметрии 6, или $\bar{6}$ порядка. Оси X и Y лежат в плоскости, перпендикулярной оси Z , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями 2 порядка.

При описании тригональных и гексагональных кристаллов может использоваться также четырехосная система координат (система Бравэ), когда ось Z направлена вдоль единичного направления, а оси X , Y , U выбираются вдоль осей 2, либо вдоль нормалей к плоскостям.

К низшей категории также относят три сингоний.

Ромбическая. Для нее выполняется: $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Система координат прямоугольная, строится на осях различной длины. Чтобы различать оси системы координат, принято, чтобы выполнялось условие: $\mathbf{a} > \mathbf{b} > \mathbf{c}$. Оси выбирают параллельно осям симметрии 2 или вдоль перпендикуляров к плоскостям симметрии.

Моноклинная. Для нее выполняется: $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, угол β – произволен. Ось Y выбирают вдоль оси симметрии 2, или вдоль перпендикуляра к плоскости симметрии. Оси X , Z лежат в плоскости, перпендикулярной оси 2.

Триклинная. Для нее выполняется: $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Оси кристаллографической системы координат не заданы элементами симметрии, а выбираются вдоль ребер кристалла или элементарной ячейки при выполнении условия: $\mathbf{a} > \mathbf{b} > \mathbf{c}$.

Кристаллографические радиусы

Кристаллографическим радиусом называют радиус атомов или ионов, найденный из структурных исследований кристаллических веществ. Однако методы структурного анализа позволяют судить лишь о межплоскостных расстояниях в кристалле, т.е. дают информацию о расстояниях между центрами частиц, составляющих кристалл. Поэтому при исследованиях кристаллов состоящих из ионов различных химических элементов совершенно не ясно, какая часть данного расстояния занята тем или иным ионом. Частично решить эту проблему можно из следующих соображений. Заранее можно предполагать, что размер анионов будет, в общем, больше размера катионов, так как анионы имеют, по сравнению с нейтральными атомами, лишние электроны, в то время как катионы содержат меньшее число электронов, чем нейтральные атомы. Кроме того, очевидно, что при переходе от одного элемента к другому внутри одной подгруппы периодической системы элементов будет иметь место увеличение размеров ионов с возрастанием атомного номера. Об этом можно судить по кривым атомных объемов.

Тогда, для определения радиусов анионов можно рассмотреть вещества с малыми катионами и большими анионами. В этом случае межплоскостные расстояния кристаллов будут только размерами анионов. Маленькие же катионы окажутся в пустотах между анионами. Например, сравнивая межатомные расстояния двух соединений, кристаллизующихся в структуре хлористого натрия ($d_{\text{Mg-O}} = 2,10 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Mn-O}} = 2,24 \text{ \AA}$), можно сделать вывод, что ион марганца больше, чем ион магния. Возьмем анион большего размера, чем кислород, например, селен. Тогда соответствующие межатомные расстояния будут: $d_{\text{Mg-Se}} = 2,73 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Mn-Se}} = 2,73 \text{ \AA}$.

Очевидно, что в этих структурах межатомные расстояния обусловлены только размерами иона селена. Отсюда можно вычислить радиус иона двухвалентного селена r_{Se} :

$$r_{\text{Se}}^2 = d_{\text{Mn-Se}}^2 - \left(\frac{d_{\text{Mn-Mn}}}{2} \right)^2, \quad d_{\text{Mn-Mn}}^2 = 2d_{\text{Mn-Se}}^2 \Rightarrow r_{\text{Se}} = \frac{\sqrt{2}}{2} d_{\text{Mn-Se}} \quad (5.1)$$

(см. Рис. 24).

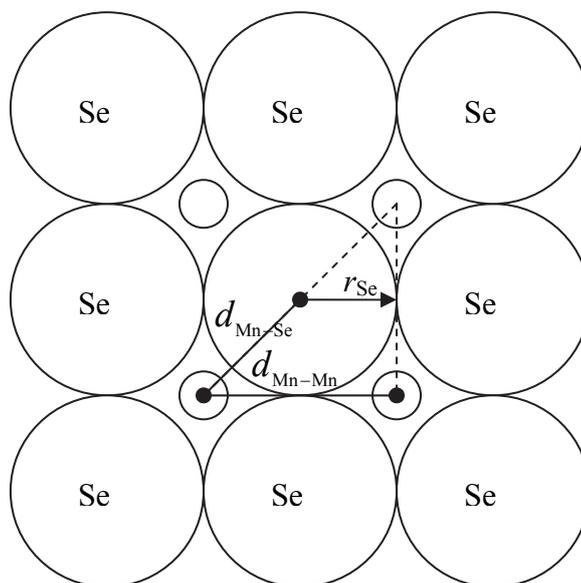


Рис. 24. К определению радиуса иона селена

Зная же размеры хотя бы одного аниона, можно определить радиусы других ионов. Для этого необходимо выбрать структуры, в которые входит известный анион и у которых межатомные расстояния обусловлены суммой радиусов аниона и катиона. Таким путем можно определить радиусы всех ионов. Эта работа была проделана для большинства химических элементов В. М. Гольдшмидтом в 1926 г. Он воспользовался не радиусом селена, а радиусами ионов фтора F^- и O^{2-} кислорода, полученными из рефрактометрических данных, которые составляют 1,33 Å и 1,32 Å, соответственно. Оба метода дают хорошо совпадающие между собой результаты.

Атомные радиусы металлов могут быть определены непосредственно из данных рентгеноструктурного анализа. Для этого достаточно поделить пополам найденное экспериментально межатомное расстояние. Так, например, кратчайшее расстояние между двумя атомами в структуре меди равно 2,55 Å, откуда радиус атома меди равен 1,27 Å. Кратчайшее расстояние между атомами в структуре магния равно 3,20 Å. Радиус атома магния равен 1,60 Å.

Дефекты в кристаллах

Дефектами кристалла называют всякое устойчивое нарушение трансляционной симметрии кристалла – идеальной периодичности кристаллической решетки. По числу измерений, в которых размеры дефекта существенно превышают межатомное расстояние, дефекты делят на нульмерные (точечные), одномерные (линейные), двумерные (плоские) и трехмерные (объемные) дефекты.

К *нульмерным (или точечным) дефектам* кристалла относят все дефекты, которые связаны со смещением или заменой небольшой группы атомов (собственные точечные дефекты), а также с примесями. Они возникают при нагреве, легировании, в процессе роста кристалла и в результате радиационного облучения. Могут вноситься также в результате имплантации. Свойства таких дефектов и механизмы их образования наиболее изучены, включая движение, взаимодействие, аннигиляцию, испарение.

Вакансия – свободный, незанятый атомом, узел кристаллической решетки.

Собственный межузельный атом – атом основного элемента, находящийся в межузельном положении элементарной ячейки.

Примесный атом замещения – замена атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки. В позициях замещения могут находиться атомы, которые по своим размерам и электронным свойствам относительно слабо отличаются от атомов основы.

Примесный атом внедрения – атом примеси располагается в междоузлии кристаллической решетки. В металлах примесями внедрения обычно являются водород, углерод, азот и кислород. В полупроводниках – это примеси, создающие глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне, например, медь и золото в кремнии.

В кристаллах часто наблюдаются также комплексы, состоящие из нескольких точечных дефектов, например: *дефект по Френкелю* (вакансия + собственный межузельный атом), *бивакансия* (вакансия + вакансия), *A-центр* (вакансия + атом кислорода в кремнии и германии) и др.

Точечные дефекты повышают энергию кристалла, так как на образование каждого дефекта была затрачена определенная энергия. Упругая деформация обуславливает очень малую долю энергии образования вакансии, так как смещения ионов не превышают 1% и соответствующая им энергия деформации составляет десятые доли эВ. При образовании межузельного атома смещения соседних ионов могут достигать 20% от межатомного расстояния, а соответствующая им энергия упругой деформации решетки – нескольких эВ. Основная доля энергии, идущей на образование точечного дефекта, связана с нарушением периодичности атомной структуры и сил связи между атомами. Точечный дефект в металле взаимодействует со всем электронным газом. Удаление положительного иона из узла равносильно внесению точечного отрицательного заряда; от этого заряда отталкиваются электроны проводимости, что вызывает повышение их энергии. Теоретические расчеты показывают, что энергия образования вакансии в г.ц.к. решетке меди составляет около 1 эВ, а межузельного атома – от 2,5 до 3,5 эВ.

Несмотря на увеличение энергии кристалла при образовании собственных точечных дефектов, они могут находиться в термодинамическом равновесии в решетке, так как их образование приводит к росту энтропии S . При повышенных температурах T рост энтропийного члена TS свободной энергии $F = U - TS$ из-за образования точечных дефектов компенсирует рост полной энергии кристалла U , и свободная энергия оказывается минимальной.

Равновесная концентрация вакансий:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (5.2)$$

где E_0 – энергия образования одной вакансии, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Эта же формула справедлива для межузельных атомов. Формула показывает, что концентрация вакансий должна сильно зависеть от температуры. Формула для расчета проста, но точные количественные значения можно получить, только зная величину энергии образования дефекта. Рассчитать же теоретически эту величину весьма трудно, поэтому приходится довольствоваться лишь приближенными оценками.

Так как энергия образования дефекта входит в показатель степени, то это различие обуславливает громадную разницу в концентрации вакансий и межузельных атомов. Так, при 1 000°С в меди концентрация межузельных атомов составляет всего лишь 10^{-39} , что на 35 порядков меньше концентрации вакансий при этой температуре. В плотных упаковках, какие характерны для большинства металлов, очень трудно образовываться между-

зельным атомам, и вакансии в таких кристаллах являются основными точечными дефектами (не считая примесных атомов).

Атомы, совершающие колебательное движение, непрерывно обмениваются энергией. Из-за хаотичности теплового движения энергия неравномерно распределена между разными атомами. В какой-то момент атом может получить от соседей такой избыток энергии, что он займет соседнее положение в решетке. Так осуществляется миграция (перемещение) точечных дефектов в объеме кристаллов.

Если один из атомов, окружающих вакансию, переместится в вакантный узел, то вакансия соответственно переместится на его место. Последовательные элементарные акты перемещения определенной вакансии осуществляются разными атомами. В слое плотноупакованных атомов для перемещения одного из них в вакантное место он должен раздвинуть соседние атомы. Следовательно, для перехода из положения в узле, где энергия атома минимальна, в соседний вакантный узел, где энергия также минимальна, атом должен пройти через состояние с повышенной потенциальной энергией, преодолеть энергетический барьер. Для этого и необходимо атому получить от соседей избыток энергии, который он теряет, «протискиваясь» в новое положение. Высота энергетического барьера называется энергией активации миграции вакансии.

Основным источником и стоком точечных дефектов являются линейные и поверхностные дефекты – см. ниже. В крупных совершенных монокристаллах возможен распад пересыщенного твердого раствора собственных точечных дефектов с образованием т.н. микродефектов.

Помимо одиночных точечных дефектов в кристаллах возможно формирование *комплексов точечных дефектов*. Простейший комплекс точечных дефектов – бивакансия (дивакансия): две вакансии, расположенные в соседних узлах решетки. Большую роль в металлах и полупроводниках играют комплексы, состоящие из двух и более примесных атомов, а также из примесных атомов и собственных точечных дефектов. В частности, такие комплексы могут существенно влиять на прочностные, электрические и оптические свойства твердых тел.

Одномерные (линейные) дефекты представляют собой дефекты кристалла, размер которых по одному направлению много больше параметра решетки, а по двум другим – соизмерим с ним. К линейным дефектам относят *дислокации* и *дисклинации*. Общее определение: дислокация – граница области незавершенного сдвига в кристалле. *Дислокации* характеризуются вектором сдвига (вектором Бюргерса) и углом φ между ним и линией дислокации. При $\varphi = 0$ дислокация называется винтовой; при $\varphi = 90^\circ$ – краевой; при других углах – смешанной и тогда может быть разложена на винтовую и краевую компоненты. Дислокации возникают в процессе роста кристалла; при его пластической деформации и во многих других случаях. Их распределение и поведение при внешних воздействиях определяют важнейшие механические свойства, в частности, такие как прочность, пластичность, а также электропроводность и др. *Дисклинация* – граница области незавершенного поворота в кристалле. Характеризуется вектором поворота.

Основным представителем класса *двумерных дефектов* является поверхность кристалла. Другие случаи – границы зерен материала, в том числе малоугловые границы (представляют собой ассоциации дислокаций), плоскости двойникования, поверхности раздела фаз.

Трехмерные дефекты. К ним относятся скопления вакансий, образующие поры и каналы; частицы, оседающие на различных дефектах (декорирующие), например пузырьки газов, пузырьки маточного раствора; скопления примесей в виде секторов (песочных часов) и зон роста. Как правило, это поры или включения примесных фаз. Представляют собой конгломерат из многих дефектов. Происхождение – нарушение режимов роста кристалла, распад пересыщенного твердого раствора, загрязнение образцов. В некоторых

случаях (например, при дисперсионном твердении) объемные дефекты специально вводят в материал, для модификации его физических свойств.

Основным методом устранения дефектов кристаллов является метод зонной плавки. Также используется, обычный отжиг. Дефекты при повышенной температуре обладают высоким коэффициентом диффузии. Вакансии могут выходить на поверхность, и поэтому говорят об испарении дефектов.

Наличие дефектов в кристалле может не только ухудшать, но придавать ему и полезные свойства. Так, при пластической деформации металлов (например, ковке, прокатке), генерируются многочисленные дислокации, по-разному ориентированные в пространстве, что затрудняет разрушение кристалла по сетке дислокаций. Таким образом, увеличивается прочность металла, но, в то же время, снижается пластичность.

Квазикристаллы

Квазикристалл (от лат. quasi «наподобие», «нечто вроде») – твердое тело, характеризующееся симметрией, запрещенной в классической кристаллографии, и наличием дальнего порядка. Обладает наряду с кристаллами дискретной картиной дифракции. Математической моделью квазикристаллов являются аперiodические мозаики.

Аперiodическая мозаика – это неперiodическое замощение с дополнительным свойством, которое состоит в том, что она не содержит бесконечно больших перiodических кусков. Множество типов плиток (или протоплиток) является набором неперiodических протоплиток, если копии этих плиток могут образовать только аперiodические мозаики.

Замощение – это покрытие плоскости плитками без пропусков и наложения плиток друг на друга. Плитки обычно могут иметь конечное число различных форм, называемых *протоплитками*. Говорят, что набор протоплиток допускает замощение, если существует замощение плоскости плитками, конгруэнтными протоплиткам набора.

Замощение называется перiodическим, если существует двухпараметрическое семейство параллельных переносов, каждый из которых совмещает его с собой. В противном случае *замощение называется неперiodическим*. Наиболее известные замощения (например, замощение квадратами или треугольниками) являются перiodическими.

Набор протоплиток называется аперiodическим, если он допускает замощение плоскости, но любое замощение данными плитками является неперiodическим. Замощение плоскости плитками из аперiodического набора также само называется *аперiodическим*.

Правила сочетаний плиток можно обозначить несколькими способами. Можно раскрасить вершины плиток в два цвета и потребовать, чтобы смежные вершины имели один и тот же цвет. Можно нанести на плитки узор, как на рисунке слева, и потребовать, чтобы узоры на соседних плитках были согласованы (для случая цветных дуг слева, чтобы кривые не обрывались).

Наиболее известными примерами аперiodических мозаик являются Мозаики Пенроуза. Все мозаики Пенроуза, как и любые аперiodические мозаики, обладают следующими свойствами:

- неперiodичность – отсутствие трансляционной симметрии,
- повторяемость (также называемая самоподобием, что, однако, не связано с одноименным свойством фракталов) – любой сколь угодно большой фрагмент мозаики Пенроуза встречается в мозаике бесконечное число раз, хоть и через неравные расстояния,
- квазикристалличность – при дифракции на мозаике, как на физической структуре, дифракционная картина показывает наличие дальнего порядка и симметрии пятого порядка.

Например, второй тип мозаики Пенроуза строится из плиток двух типов: выпуклого дельтоида («змея») и вогнутого дельтоида («дротика») (Рис. 25). Эти формы могут быть

соединены, образуя ромб, однако правила сочетания запрещают такое соединение плиток в мозаике Пенроуза.

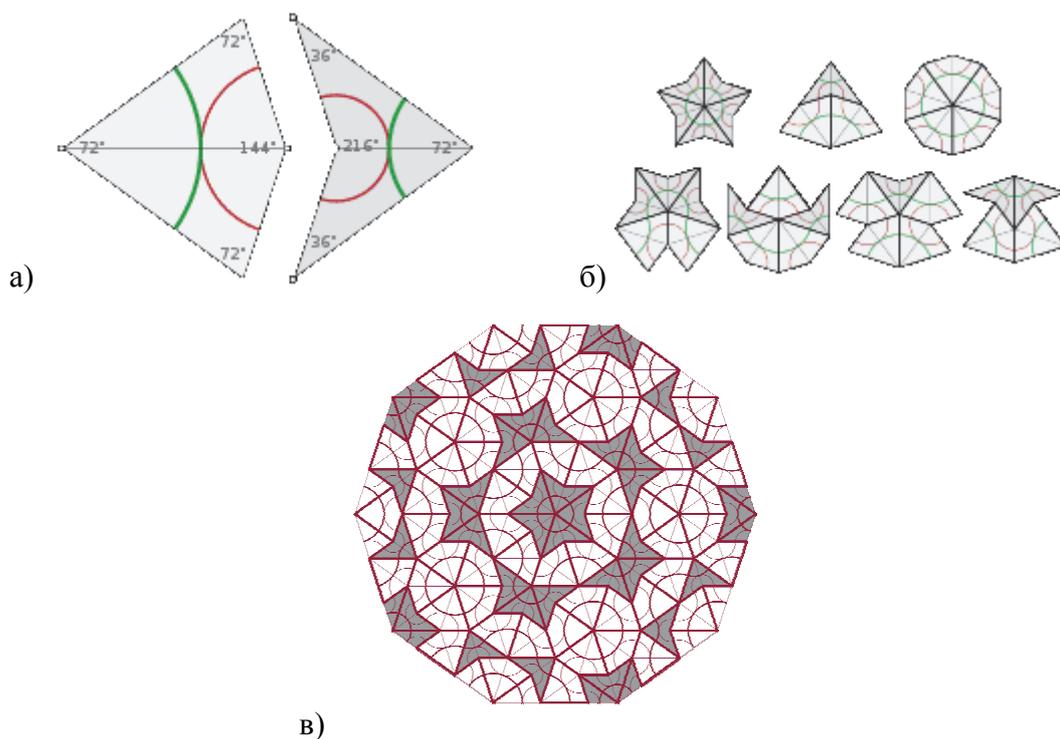


Рис. 25. Плитки (а) и семь возможных типов вершин (б) в мозаике Пенроуза типа P2 (в)

Как правило, квазикристаллы представляют собой интерметаллидные фазы, характеризующиеся совершенным дальним порядком при отсутствии трансляционной симметрии и наличии поворотной симметрии с осями 5-го, 8-го, 10-го или 12-го порядков, запрещенными в кристаллических материалах (Рис. 26).

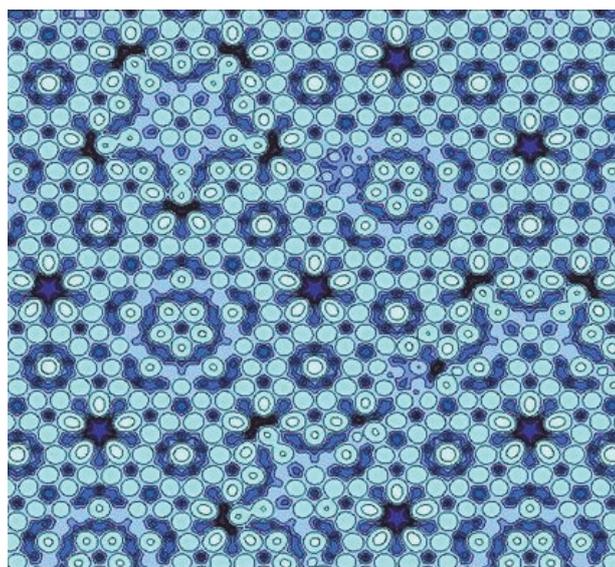


Рис. 26. Атомная модель Al-Pd-Mn квазикристалла

Электронная структура квазикристаллов обычно характеризуется близостью поверхности Ферми к минимуму на кривой плотности состояний. В связи с этим межатомные связи в квазикристаллах имеют преимущественно ковалентный характер, что обуславливает специфический и часто уникальный характер физико-химических свойств квазикристаллов. Именно благодаря ковалентному характеру межатомной связи и наличию псевдощели в энергетическом спектре квазикристаллов могут иметь высокое электросопротивление, которое снижается с повышением температуры и увеличением дефектности, как в полупроводниках.

Теплопроводность квазикристаллов Al–Cu–Fe составляет всего 1–2 Вт/(см·К), что находится на уровне теплопроводности оксидной керамики ZrO₂, используемой как тепловой барьер.

Таблица 6

Применение квазикристаллических (КК) материалов

Применение	Свойства	КК сплавы
Дисперсно-упрочняющие частицы в алюминиевых сплавах и сталях	Твердость и высокие механические свойства при повышенных температурах	Системы на основе Al–Fe–Cr, мартенситно-старующие стали
Термические барьеры в турбинах и двигателях внутреннего сгорания	Низкая теплопроводность	Al–Co–Cr–Fe, Al–Cu–Fe
Аккумуляция водорода	Высокая адсорбирующая способность к водороду	КК на основе Ti
Непригорающие покрытия для посуды и защитные покрытия в химически активных средах	Сопротивление коррозии, высокая твердость, низкая поверхностная энергия	Al–Cu–Fe–Cr
Покрытия для инструмента	Сопротивление износу, низкий коэффициент трения	Al–B–Cu–Fe, Al–Pd–Mn
Катализаторы в химических реакциях	Каталитическая активность	Al–Cu–Fe, Al–Pd–B, Al–Pd–Fe, Al–Pd–Mn, Al–Cu–Co, Al–Pd–Co и др.
Селективные поглотители света	Поглощение светового излучения определенных длин волн	Al–Cu–Fe, Al–Cu–Fe–Cr

Одной из первых работ, посвященных механическим свойствам квазикристаллов, можно считать исследование Е. Хорборгена и М. Шендла. Авторы методом царапания алмазным индентором определили критическое напряжение сдвига квазикристаллов $\tau_{кр} = 4$ ГПа, что близко к теоретической прочности, оцененной из соотношения Френкеля $\tau_{кр} = G/2\pi$, где G – модуль сдвига. При этом при царапании практически отсутствовали трещины. На основании этого была предложена гипотетическая кривая деформации квазикристаллов с пределом текучести, близким к теоретической прочности, и пластичностью, равной нескольким процентам. Это исследование выполнено на тонких фольгах, полученных методом спинингования. К сожалению, когда были получены массивные образцы квазикристаллов, оказалось, что они хрупки при комнатной температуре и пластичность появлялась только при температурах выше $0,8T_{пл}$. Пластичность в квазикристаллов при локальном нагружении оказалась обусловлена фазовым переходом в материале под индентором, который вызван высокой плотностью фазонных дефектов при пластической

деформации. Есть существенная разница в причине фазового перехода при индентировании в полупроводниках и квазикристаллах. В полупроводниках фазовый переход обусловлен высоким давлением под индентором. Пластичность квазикристаллов при локальном нагружении оказалась очень важным свойством, которое определило их эффективное применение, в частности для дисперсного упрочнения металлов.

Поведение дислокаций в наноквазикристаллах существенно отличается от их поведения как в нанокристаллических материалах, так и в крупнозеренных квазикристаллах, что позволяет выделить наноквазикристаллы в отдельный тип материалов. Упругое взаимодействие между дислокацией в квазикристаллических материалах и созданными ею фазонных дефектов приводит к торможению движения дислокаций в квазикристалле. В то же время если дислокация уже движется в нагруженном квазикристалле, то она создает за собой новые фазонные дефекты, которые располагаются вдоль плоскости ее скольжения. Эти дефекты перемещаются довольно медленно, только за счет диффузии.

В настоящее время кристаллы уже нашли ряд промышленных применений (Таблица 6). Например, упрочнение дисперсными частицами позволило получить высокопрочные сплавы алюминия для работы при повышенных температурах.

Ряд кристаллов обладают чрезвычайно низкой теплопроводностью, что позволяет использовать покрытия из них в качестве термических барьеров в элементах различных двигателей. При этом очень существенно, что кристаллы имеют коэффициент термического расширения (КТР), близкий к КТР металлической подложки, что обуславливает повышенное сопротивление влиянию термоциклирования.

Контрольные вопросы

1. Что такое элементы симметрии?
2. Какие элементы симметрии Вы знаете?
3. Что такое хиральность?
4. Что такое винтовая ось?
5. Что такое сингония?
6. Каким образом можно определить ионные радиусы из рентгеноструктурных измерений?
7. Какие виды дефектов в кристаллах Вы знаете?
8. Чем квазикристалл отличается от кристалла?
9. Что является математической моделью квазикристалла?
10. Каковы особенности свойств квазикристаллов?

ТЕМА 6. СТРОЕНИЕ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Основные понятия кристаллохимии

В отличие от кристаллографии в кристаллохимии частицы рассматриваются не как точки, а как несжимаемые сферы определенного радиуса R , окруженные определенным числом ближайших соседей того же или иного сорта – *координационным числом*.

Следующая важная характеристика решетки – *плотность заполнения пространства элементарной ячейки*. Она определяется как отношение:

$$\eta = \left(\sum N_i \frac{4}{3} \pi R_i^3 \right) / V_i, \quad (6.1)$$

где N_i – число частиц i -того сорта в ячейке (мы уже умеем его округлять), R_i – их радиус, V_i – объем ячейки.

Энергия кристалла в основном определяется кулоновским притяжением противоположно заряженных ионов в кристалле ионного типа и притяжением атомов, лишенных внешних электронов к электронному газу в кристалле металлического типа. Поэтому энергию решетки можно получить суммируя потенциалы взаимодействия в узловом ряде, плоской узловой сетке и, наконец, в решетке в целом. Она равна $E_\Sigma = \alpha_m e^2 / R$, где величина α_m называется константой Маделунга, а e – заряд электрона. Константа Маделунга однозначно характеризует структуру и зависит от расположения частиц в решетке, базиса решетки, а также типа химической связи. Более 92% энергии решетки, определяется энергией плоской узловой сетки, поэтому в кристаллохимии строению плоских узловых сеток уделяют особое внимание.

Одним из факторов, определяющих структуру кристалла, является координационное число (КЧ). Для определения координационного числа необходимо знать строение кристалла.

Координационное число – число ближайших к данному атому соседних атомов в кристаллической структуре (или молекуле), связанных с данным атомом химическими связями.

Координационный полиэдр – это замкнутый многогранник, вершинами которого являются ближайшие к данному атому соседние атомы (лиганды) в кристаллической структуре. Число вершин координационного полиэдра равно КЧ центрального атома.

Типы химической связи в кристалле

Химическая связь – это взаимодействие атомов (одного и того же, или разных) химических элементов, в процессе которого происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов с одновременным образованием единого электронного облака, сопровождающееся общим понижением энергии всей системы.

По природе химическая связь всегда одна и та же, и выделение типов химической связи подчеркивает ее разновидности. В основе любой химической связи лежит электромагнитное взаимодействие электронов и ядер атомов, составляющих вещество. В твердых телах реализуются все типы химической связи, включая ковалентную, ионную, металлическую, донорно-акцепторную (координационную), силы Ван-дер-Ваальса.

Металлическая связь. Этот тип связи можно описать с помощью зонной теории, теории «электронного газа». В приближении металлическую связь можно рассматривать как сферически симметричную, не обладающую направленностью, т.е. изотропную. Модели структур (α -Fe, Cu, Mg) с металлической связью состоят из атомов одинакового или

близкого размеров (радиуса), уложенных наиболее компактным образом. Каждый атом при этом стремится окружить себя максимальным числом ближайших соседей. Поэтому для металлических структур характерны большие координационные числа ($KЧ = 8, 12$), плотные и плотнейшие упаковки частиц.

Ионная связь. Осуществляется силами электростатического взаимодействия между ионами, равномерно распределенными в кристаллическом пространстве ионного кристалла. В ионных кристаллах нет молекул и нет направленности. Поэтому каждый из ионов стремится окружить себя как можно большим числом ионов противоположного знака. Структуры с ионным типом связи имеют высокие $KЧ = 6, 8, 12$ плотнейшие упаковки атомов. Симметрия высокая. Например, $NaCl, CsCl, CaF_2$.

Помимо структур, где ионная связь осуществляется между ионами отдельных химических элементов, широко распространены кристаллические структуры, в которых этот тип связи реализуется между сложными ионами (радикалами), состоящими из атомов нескольких элементов:

- тетраэдрическими группами: $[SO_4]^{2-}, [PO_4]^{3-}, [SiO_4]^{2-}$ и т.д.;
- плоскими группами: $[CO_3]^{2-}, [NO_3]^-$ и др.

В этих структурах ионные связи комбинируются с ковалентными, но основные свойства (электростатические, пространственные, энергетические) почти такие же, что и в «простых» ионных соединениях. Поэтому их можно рассматривать как производные от «простых» ионных соединений. Например, структуру $CaCO_3$ можно рассматривать как производную от структуры $NaCl$, где позиции ионов Na^+ заняты ионами Ca^{2+} , а положение групп $[CO_3]^{2-}$ соответствует положению ионов Cl^- .

Ковалентная связь. Возникает между атомами с одинаковой или различной электроотрицательностью путем обобществления электронных пар. При этом каждый их атомов приобретает стабильную конфигурацию инертного газа. Ковалентная связь направлена в пространстве и характеризуется кратностью. Для структур с подобным типом связи характерны небольшие $KЧ = 2, 4$, а наличие плотнейших упаковок зависит от степени полярности связи.

Силы Ван-дер-Ваальса обеспечивают связи между атомами в кристаллах инертных газов и органических веществ. Структуры с этим типом связи состоят из нейтральных изолированных или связанных в группы атомов (молекул). $KЧ$ могут быть различными:

- для инертных газов – высокие;
- для остальных газов и органических веществ – низкие ($KЧ = 1 \div 4$).

Таким образом, связи одного типа могут связывать атомы, как в молекулы, так и в кристаллы. В природе нет абсолютно чистой ионной связи (100%). Связь преимущественно ионная – более 50%. Например, MgO – 50% ковалентной связи и 50% ионной связи. Степень ионности в кристаллах гораздо выше.

Для многих твердых химических индивидов характерен полиморфизм (аллотропия), причем переход из одной кристаллической модификации в другую сопровождается изменением типа химической связи. Например, при низкотемпературном превращении белого олова в серое металлическая связь меняется на ковалентную. В твердофазных химических соединениях между составляющими их различными ионами, атомами или атомными группами могут действовать различные химические связи. Например, в гептагидрате сульфата железа (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (железный купорос) каждая молекула воды образована благодаря ковалентной полярной связи двух атомов водорода с одним атомом кислорода, далее вокруг каждого иона $Fe(II)$ группируется шесть молекул воды, образуя комплексный ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (координационная связь). Этот комплексный ион посредством ионной связи соединении с соседними ионами SO_4^{2-} , а благодаря водородной связи (вариант Ван-дер-ваальсового взаимодействия) – с седьмой молекулой воды. Перечисленные виды взаимодействий связывают все частицы в единый кристалл $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$.

По типу химической связи структуры делят на:

- *гомодесмические* – один тип химической связи;
- *гетеродесмические* – несколько типов химической связи.

Гомодесмическая структура имеет одно кратчайшее межатомное расстояние (кратчайшую химическую связь) и этим расстоянием можно пройти всю структуру и прийти в любой атом. Например, NaCl. Связью Na–Cl можно пройти всю структуру.

В *гетеродесмической структуре* кратчайшие расстояния d до ближайших атомов резко отличается от следующего по величине расстояния между аналогичными соседними атомами. Например, CaTiO₃. Связью Ti–O нельзя обойти всю структуру так как $d_{\text{Ti-O}} = 1,953 \text{ \AA}$, а $d_{\text{Ca-O}} = 2,76 \text{ \AA}$. В ближайшем соседнем окружении атома кислорода находятся два иона титана и четыре иона кальция. Все четыре иона кальция расположены в одной плоскости с кислородом (атом кислорода на ребре).

Распространенные виды ионных кристаллических решеток

Наиболее распространенными ионными кристаллическими решетками являются решетки типа хлористого натрия (Таблица 7) и хлористого цезия (Таблица 8).

Структура хлористого натрия, NaCl, показана на Рис. 27. Решетка Бравэ NaCl кубическая гранецентрированная. Базис состоит из двух атомов: одного атома Na и одного атома Cl, находящихся один от другого на расстоянии, равном половине длины пространственной диагонали элементарного куба. Элементарный куб содержит четыре молекулы NaCl. Атомы имеют следующие координаты:

Na: 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;

Cl: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $00\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}00$.

Каждый атом имеет шесть ближайших соседей, являющихся атомами другого сорта.

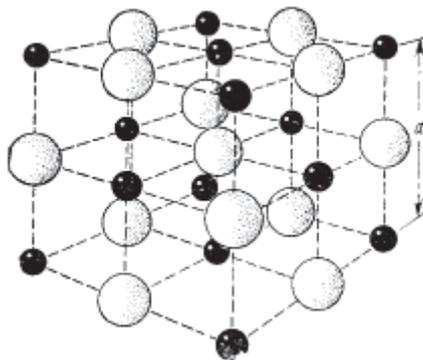


Рис. 27. Кристаллическая структура хлористого натрия. Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая решетка, а базис состоит из иона Na⁺ (обозначены темным) с координатами 000 и иона Cl⁻ (обозначены светлым) с координатами $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Таблица 7

Представители кристаллов, имеющих структуру типа NaCl

Кристалл	$a, \text{ \AA}$	Кристалл	$a, \text{ \AA}$
LiH	4,08	AgBr	5,77
NaCl	5,63	MgO	4,20
KCl	6,29	MnO	4,43
PbS	5,92	KBr	6,59

Структура хлористого цезия CsCl показана на Рис. 28. В структуре хлористого цезия на элементарную ячейку приходится одна молекула. Базис содержит один атом Cs с координатами 000 и один атом хлора с координатами $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Пространственная решетка – простая кубическая. Каждый атом, являющийся центром куба, имеет соседями в углах этого куба атомы другого сорта, так что координационное число равно восьми.

Таблица 8

Представители кристаллов, имеющих структуру типа CsCl

Кристалл	$a, \text{Å}$	Кристалл	$a, \text{Å}$
CsCl	4,11	CuZr (β -латунь)	2,91
TlBr	3,97	AgMg	3,28
TlI	4,20	LiHg	3,29
NH ₄ Cl	3,87	AlNi	2,88
CuPd	2,99	BeCu	2,70

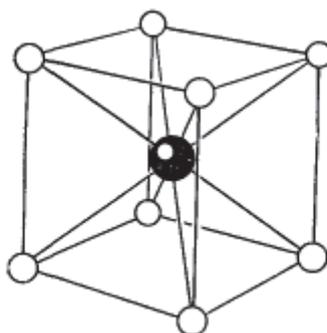


Рис. 28. Кристаллическая структура хлористого цезия. Пространственной решеткой является простая кубическая решетка, а базис состоит из иона Cs^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Ионный радиус

Согласно общепринятой точке зрения, признаком межатомного взаимодействия является изменение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов. Поэтому при рассмотрении химической связи между атомами непосредственно рассматривается и анализируется электронное распределение, которое в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических: оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по линии связи. Логично определить радиусы ионов как расстояния от ядра до указанного минимума.

В. Гольдшмидт (1926 г.) разделял межатомные расстояния в кристаллах пропорционально отношениям рефракции ионов, а Л. Полинг (1927 г.) предположил, что в кристаллах, состоящих из изоэлектронных ионов, радиусы катиона (r) и аниона (R) обратно пропорциональны эффективным зарядам ядра (Z^*), действующим на внешние электронные оболочки ($Z_i^* = Z_i - S$, где Z_i – порядковый номер элемента, S – константа экранирования, зависящая от числа и типа внутренних электронов). Например, для NaF: $Z_{\text{Na}} = 9$, $Z_{\text{F}} = 11$, $S = 4,52$; $r_{\text{Na}}/R_{\text{Cl}} = 0,69$, $d_{\text{Na-F}} = 2,31 \text{ Å}$, $r_{\text{Na}} = 0,95 \text{ Å}$, $R_{\text{Cl}} = 1,36 \text{ Å}$.

Несмотря на различие подходов Ланде, Гольдшмидта и Полинга, наблюдается близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов.

Сформулируем основные правила для ионных радиусов:

1. Радиус катионов обычно меньше радиусов анионов и радиусов нейтральных атомов, а радиусы анионов, как правило, больше радиусов нейтральных атомов.
2. Радиус иона зависит от координационного числа: чем больше координационное число, тем больше радиус иона (Таблица 9).

Таблица 9

Поправка на координационное число (КЧ) для ионов

КЧ	Длина связи, %
4	93
6	100
8	103

Для анионов подобная зависимость существует, но она гораздо слабее. Например, при увеличении координационного числа на единицу радиус кислорода увеличивается на 0,02 Å.

3. Формальный заряд оказывает сильное влияние на радиус иона: с увеличением формального заряда радиус катиона уменьшается, а радиус аниона увеличивается.

4. Радиус иона уменьшается с увеличением степени ковалентности.

5. Размер катионов увеличивается в подгруппе при движении сверху вниз и уменьшается от начала к концу каждого периода.

6. Наблюдается плавное уменьшение радиусов редкоземельных элементов (R-элементов), называемое *лантаноидным сжатием*: радиусы «тяжелых» (иттриевая группа) лантаноидов почти на 0,2 Å меньше, чем радиусы «легких» (цериевая группа).

7. Размер переходного катиона в сильном кристаллическом поле (низкоспиновая конфигурация) значительно меньше по сравнению с его размером в слабом поле (высокоспиновая конфигурация). Критерием перехода от слабых к сильным полям служат магнитные свойства и межатомные расстояния. Так, FeS ферромагнитен, что указывает на высокоспиновое состояние Fe ($d_{\text{Fe-S}} = 2,45 \text{ \AA}$), а FeS₂ диамагнитен, что свидетельствует о низкоспиновом состоянии Fe ($d_{\text{Fe-S}} = 2,26 \text{ \AA}$).

8. У элементов, находящихся на диагонали Периодической системы (диагональные ряды Ферсмана), близкие радиусы (например, Na, Ca, Y).

В настоящее время система ионных радиусов Шеннона-Превитта является наиболее употребительной, так как она учитывает зависимость ионных радиусов от формального заряда, координационного числа и спинового состояния.

Цикл Борна-Габера

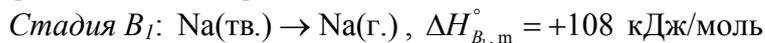
Мерой прочности химических связей в ионных соединениях является энтальпия их кристаллической решетки. Она называется также энергией (кристаллической) решетки. Стандартной молярной энтальпией решетки называется изменение энтальпии, которым сопровождается образование одного моля твердого ионного соединения из входящих в него ионов в их газообразном состоянии при стандартных условиях.

Энтальпии решетки не поддаются прямому экспериментальному определению. Однако их можно вычислять из экспериментально определяемых энтальпий с помощью закона Гесса. Рассмотрим, например, кристаллическую решетку хлорида натрия. Образование этой решетки из образующих ее элементов, находящихся в их стандартных состояниях, можно представить как процесс, состоящий из пяти стадий. Суммарную реакцию представим как путь А.

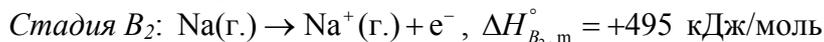


где $\Delta H_{A,m}^\circ$ – стандартная молярная энтальпия образования хлорида натрия.

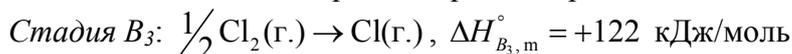
Путь В. Этот путь разбивается на пять стадий, одной из которых является образование кристаллической решетки из входящих в нее ионов в их газообразном состоянии.



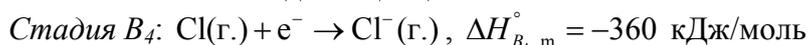
Этот процесс представляет собой атомизацию, или сублимацию, натрия.



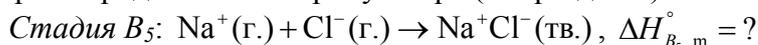
Этот процесс представляет собой ионизацию газообразного натрия. Соответствующее изменение энтальпии равно первой энергии ионизации натрия (см. разд. 2.2).



Эта стадия представляет собой атомизацию хлора. Энтальпия атомизации хлора равна половине энтальпии диссоциации связи Cl–Cl.



Эта стадия представляет собой ионизацию хлора. Ее энтальпия соответствует первой энергии сродства к электрону хлора (см. разд. 3.1).



Эта стадия представляет собой образование ионной решетки из входящих в нее ионов в их газообразном состоянии.

Величина $\Delta H_{B_5,m}^\circ$ – это и есть искомая стандартная молярная энтальпия решетки хлорида натрия. Чтобы вычислить ее значение, воспользуемся законом Гесса:

$$\Delta H_{A,m}^\circ = \Delta H_{B_1,m}^\circ + \Delta H_{B_2,m}^\circ + \Delta H_{B_3,m}^\circ + \Delta H_{B_4,m}^\circ + \Delta H_{B_5,m}^\circ$$

Подставляя в это равенство указанные выше значения, находим

$$\Delta H_{B_5,m}^\circ = [(-411) - (108 + 495 + 122 - 360)] \text{ кДж/моль} = -776 \text{ кДж/моль.}$$

Это и есть стандартная молярная энтальпия решетки хлорида натрия.

Информацию, которая использовалась в продемонстрированном выше расчете энтальпии решетки, можно представить в графической форме на энтальпийной диаграмме, которая называется циклом Борна-Габера. Исходный уровень на диаграмме соответствует условно свободным элементам в их стандартных состояниях. Для эндотермических реакций исходный уровень оказывается в нижней части диаграммы, а для экзотермических – в верхней.

Цикл Борна-Габера для хлорида натрия состоит из пути *A* и пяти стадий пути *B* (Рис. 29). Этот цикл можно использовать для вычисления энтальпии решетки хлорида натрия. В него подставляют экспериментальные значения энтальпий, соответствующих пути *A* и стадиям *B*₁–*B*₄. Это позволяет вычислить недостающую в цикле энтальпию решетки.

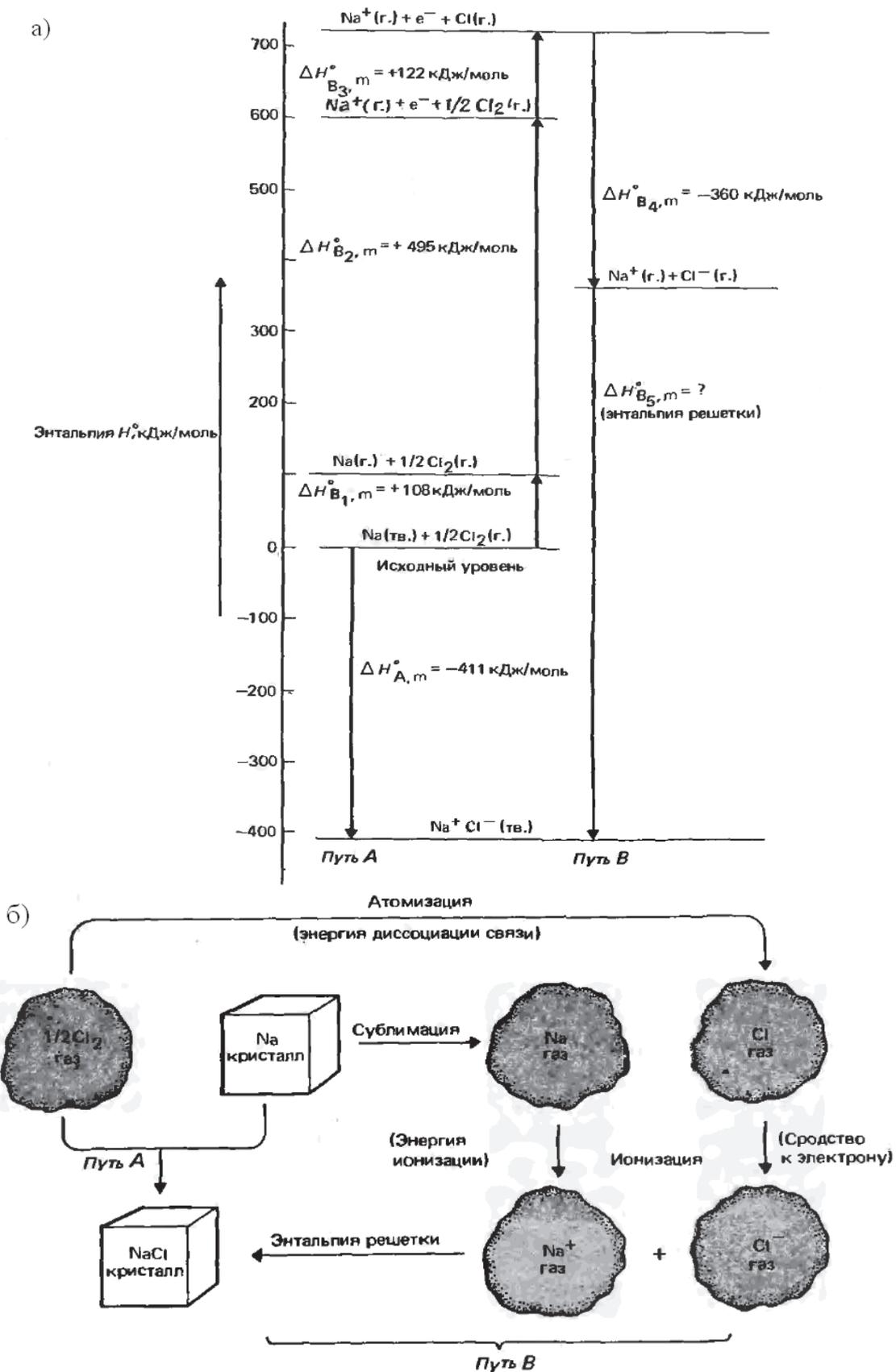


Рис. 29. Цикл Борна-Габера для хлорида натрия. а – энтальпийная диаграмма; б – схематическое изображение процессов, представленных на энтальпийной диаграмме

Распространенные типы кристаллических решеток металлов

Кристаллы металлов являются примерами простейших кристаллических структур.

Ионы металла в решетке металлического кристалла можно приближенно рассматривать в виде шаров, а структурная единица решеток состоит из одного атома. В твердых металлах эти шары упакованы с максимальной плотностью. Наиболее плотная упаковка шаров в одном слое – это гексагональная упаковка (Рис. 30), в которой каждый шар окружен шестью другими шарами (в той же плоскости). Центры любых трех соседних шаров образуют равносторонний треугольник. Менее плотной является квадратная упаковка, в которой центры четырех соседних шаров образуют квадрат.

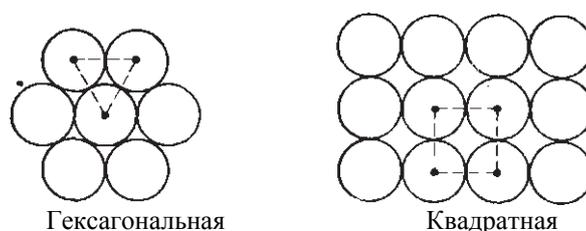


Рис. 30. Типы упаковки шаров в одном слое

Гексагональные слои шаров можно плотно укладывать один на другой двумя способами так, что они образуют либо гексагональную плотную упаковку, либо гранецентрированную кубическую упаковку. Гранецентрированная кубическая упаковка называется также кубической плотной упаковкой. Оба указанных выше типа упаковки называются плотными, поскольку они соответствуют очень эффективному заполнению пространства. В обоих случаях шары занимают 74% имеющегося объема.

В гексагональной плотной упаковке второй слой шаров укладывается на первый слой таким образом, что каждый шар верхнего слоя соприкасается с тремя шарами нижнего слоя (Рис. 31). Шары третьего слоя располагаются точно над шарами первого слоя, шары четвертого слоя – точно над шарами второго слоя и т.д. Таким образом, гексагональные слои чередуются в последовательности АВАВАВА... Гранецентрированная кубическая упаковка имеет более сложную последовательность слоев АВСАВСАВС...

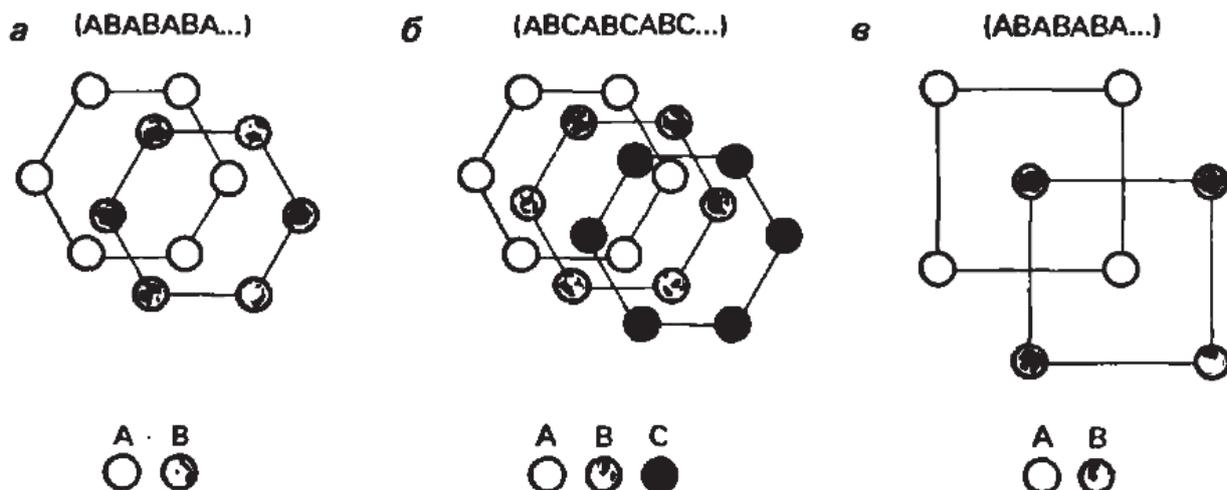


Рис. 31. Различные типы кристаллической упаковки: а – гексагональная плотноупакованная, б – гранецентрированная кубическая упаковка (кубическая плотноупакованная), в – объемноцентрированная кубическая упаковка

Последовательная укладка слоев с *квадратной упаковкой* шаров в слое приводит к образованию объемноцентрированной кубической структуры. Эта структура в отличие от рассмотренных двух не является плотноупакованной. Шары занимают в ней только 68% имеющегося объема.

Почти все металлы имеют ту или иную из этих трех кристаллических структур. Так кубическую объемноцентрированную решетку имеют такие металлы как Pb, K, Na, Li, β -Ti, β -Zr, Ta, W, V, α -Fe, Cr, Nb, Ba. Гранецентрированная решетка свойственна α -Ca, Ce, α -Sr, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, γ -Fe, Cu, α -Co. Гексагональную решетку имеют Mg, α -Ti, Cd, Re, Os, Ru, Zn, β -Co, Be, β -Ca.

Металлический радиус

Металлический радиус полагается равным половине межъядерного расстояния между соседними ионами в кристаллической решетке металла. В кристаллах большинства металлов КЧ атомов равно 12 (структуры с гранецентрированной кубической или гексагональной плотнейшей упаковкой), наряду с которыми достаточно часто встречается и объемноцентрированная кубическая структура, для которой классическое значение КЧ атомов равно 8. В справочной литературе обычно приводятся металлические радиусы, соответствующие наиболее распространенному КЧ 12. Уменьшение КЧ атомов металлов от 12 до 8, 6 или 4 сопровождается уменьшением радиусов атомов соответственно примерно на 2, 4 и 12%.

Поправки на координацию можно производить также с помощью эмпирической формулы

$$r_n = r_1 - 0,3 \lg n, \quad (6.2)$$

где r_1 – радиус атома в связях единичной кратности, а r_n – радиус того же атома в связях кратности n , то есть с участием n электронных пар. Уравнение (6.2) предложил Л. Полинг, считавший, что между металлическими и ковалентными связями нет существенного различия, а кратности химических связей являются, в общем случае, нецелочисленными величинами, которые могут быть как больше (для неметаллов), так и меньше 1 (для металлов).

Контрольные вопросы

1. Как вычисляется плотность заполнения пространства элементарной ячейки?
2. Что понимают под энергией кристалла?
3. Что такое постоянная Маделунга?
4. Что такое координационное число?
5. Какие типы связей в кристаллах Вы знаете?
6. Какие типы кристаллических решеток характерны для ионных кристаллов?
7. Почему ионный радиус отличается от атомного радиуса?
8. Для чего используется цикл Борна-Габера?
9. Какие типы кристаллических решеток характерны для металлов? Почему?
10. Что такое металлический радиус?

ТЕМА 7. АТОМНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ

Аллотропия

Аллотро́пия (от др.-греч. ἄλλος «другой» + τρόπος «поворот, свойство») – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента.

Причины аллотропии:

- разный состав молекул (O_2 и O_3);
- разное строение (алмаз, графит).

При переходе состояния вещества в более термодинамически устойчивую модификацию снижается химическая активность, например, при последовательном превращении белого фосфора в красный, потом красного в черный (металлический).

В тех случаях, когда какой-либо свободный элемент (простое вещество) существует в нескольких кристаллических формах, лишь одна из которых устойчива, считается, что он проявляет монотропию.

Элемент (простое вещество), существующий в двух или нескольких аллотропных формах, устойчивых в некотором диапазоне условий, считается проявляющим *энантиотропию*.

Взаимные превращения кристаллических фаз, которые могут протекать самопроизвольно лишь в одном направлении, называются *монотропными*.

Взаимные превращения двух кристаллических модификаций, которые могут протекать самопроизвольно в прямом и в обратном направлениях в зависимости от условий, называются *энантиотропными превращениями*.

Примером простого вещества, которое обнаруживает монотропию, является фосфор. При атмосферном давлении устойчивым монотропом является красный фосфор. Эта форма устойчива до температуры 690 К. Белый и черный фосфор – метастабильные монотропы.

Аллотропные модификации серы, фосфора, углерода

Сера. Существование аллотропных модификаций серы связано с ее способностью образовывать устойчивые гомоцепи $-S-S-$. Устойчивость цепей объясняется тем, что связи $-S-S-$ оказываются прочнее, чем связь в молекуле S_2 . Гомоцепи серы имеют зигзагообразную форму, поскольку в их образовании принимают участие электроны взаимно перпендикулярных *p*-орбиталей.

Существует три аллотропные модификации серы: ромбическая, моноклиная и пластическая. Ромбическая и моноклиная модификации построены из циклических молекул S_8 , размещенных по узлам ромбической и моноклиной решеток (Рис. 32).

Пластическая модификация серы образована спиральными цепями из атомов серы с левой и правой осями вращения. Эти цепочки скручены и вытянуты в одном направлении.

При комнатной температуре устойчива ромбическая сера. При нагревании она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость, при дальнейшем нагревании жидкость загустевает, так как в ней образуются длинные полимерные цепочки. При медленном охлаждении расплава образуются темно-желтые игольчатые кристаллы моноклиной серы, а если вылить расплавленную серу в холодную воду, получится пластическая сера – резиноподобная структура, состоящая из полимерных цепочек. Пластическая и моноклиная сера неустойчивы и самопроизвольно превращаются в ромбическую.

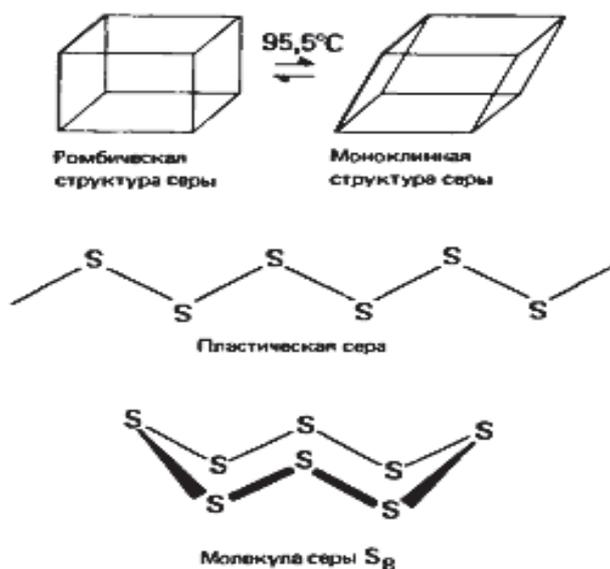


Рис. 32. Кристаллическая и молекулярная структура серы

Фосфор. Элементарный фосфор при нормальных условиях существует в виде нескольких устойчивых аллотропных модификаций. Традиционно различают четыре его модификации: белый, красный, черный и металлический фосфор (Рис. 33). Иногда их еще называют главными аллотропными модификациями, подразумевая при этом, что все остальные описываемые модификации являются смесью этих четырех. При стандартных условиях устойчивы только три аллотропических модификации фосфора (например, белый фосфор термодинамически неустойчив (квазистационарное состояние) и переходит со временем при нормальных условиях в красный фосфор). В условиях сверхвысоких давлений термодинамически устойчива металлическая форма элемента. Все модификации различаются по цвету, плотности и другим физическим и химическим характеристикам, особенно по химической активности. При переходе состояния вещества в более термодинамически устойчивую модификацию снижается химическая активность, например, при последовательном превращении белого фосфора в красный, потом красного в черный (металлический).

Углерод. Из всех химических элементов, углерод обладает наибольшим числом аллотропических модификаций. Аллотропные модификации углерода радикально отличаются друг от друга по своим свойствам. Аллотропы углерода бывают аморфными – (уголь, сажа), нанопена, и кристаллическими – нанотрубка, алмаз, фуллерены, графит, лонсдейлит (Рис. 34). По характеру связи аллотропы углерода подразделяются на:

- sp^3 формы: Алмаз (куб), Лонсдейлит (гексагональный алмаз);
- sp^2 формы: Графит, Графены, Фуллерены (C_{20+}), Нанотрубки, Нановолокна, Астралены, Стеклоуглерод, Колоссальные нанотрубки;
- sp формы: Карбин;
- смешанные sp^3/sp^2 формы: Аморфный углерод, Углеродные нанопочки, Углеродная нанопена, Q-Углерод;
- другие формы: C_1 , C_2 , C_3 , C_8 .

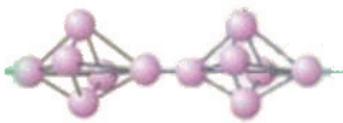
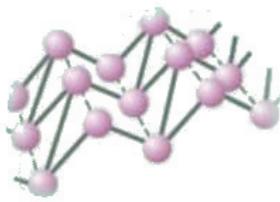
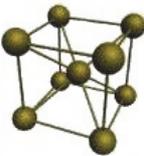
Белый Фосфор	Красный Фосфор	Чёрный Фосфор	Металлический Фосфор
			
			
P_4	$(P_4)_n$	$(P)_n$	$(P)_n$
$t_{пл.} = 44,1^\circ\text{C}$ $\rho = 1823 \text{ кг/м}^3$ Светится при комнатной температуре	$t_{пл.} = 240^\circ\text{C}$ $\rho = 2400 \text{ кг/м}^3$ Не светится Растворяется только в трибромиде фосфора	$t_{пл.} = 1000^\circ\text{C}$ $\rho = 2690 \text{ кг/м}^3$ Не светится Не растворяется Проводит эл. ток	$\rho = 3830 \text{ кг/м}^3$ Не светится Проводит эл.ток

Рис. 33. Аллотропные модификации фосфора: внешний вид, структура, температура плавления $t_{пл.}$, плотность ρ и некоторые свойства

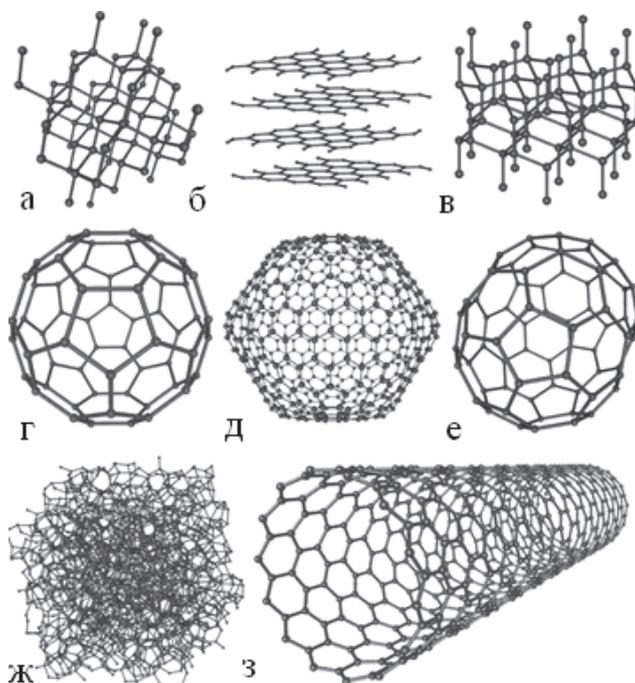


Рис. 34. Структура аллотропных модификаций углерода: а – Алмаз, б – Графит, в – Лонсдейлит, г – С60 (фуллерены), д – С540, е – С70, ж – Аморфный углерод, з – Однослойная углеродная нанотрубка

Некоторые виды атомных и молекулярных кристаллических решеток

Кристаллы инертных газов во многих отношениях являются наиболее простыми из известных нам кристаллов. Эти кристаллы являются прозрачными диэлектриками с низкими значениями энергий связи и низкими температурами плавления. Они состоят из атомов, имеющих очень высокие значения энергий ионизации. Наиболее удаленные от ядра электронные оболочки атомов полностью заполнены; распределение электронного заряда в свободном атоме имеет сферическую симметрию. Для структуры кристаллов инертных газов часто характерна плотная упаковка. За исключением кристаллов изотопов гелия He^3 и He^4 (для которых очень большую роль играет квантовый эффект нулевых колебаний), кристаллы инертных газов имеют кубическую структуру с плотной упаковкой (г.ц.к. решетка).

Какова же природа сил связи в кристаллах инертных газов? Распределение электронов в атомах кристалла незначительно отличается от распределения электронов в свободных атомах, так как энергия связи атома в кристалле составляет один и менее процентов от энергии ионизации электрона атома. Таким образом, имеющейся энергии недостаточно для того, чтобы сильно исказить электронные оболочки атома. Часть этого искажения обуславливается силами Ван-дер-Ваальса, которые обеспечивают взаимное притяжение атомов. Силы отталкивания возникают при перекрытии электронных орбиталей в результате действия принципа запрета Паули.

Важным геометрическим свойством ковалентных связей является их направленность к ближайшим соседям. В этом состоит их главное структурное отличие от ионных связей, в которых сферическое кулоновское поле приводит к отсутствию четко направленных связей.

Рассмотрим возможные структурные схемы связей для элементов различных групп Периодической Системы. В отличие от безальтернативной схемы связи между атомами с одним валентным электроном при взаимодействии между собой атомов VI или V групп, обладающих соответственно двумя и тремя неспаренными p -электронами, возникают две возможности. Первая из них реализуется при образовании линейных двухатомных молекул типа O_2 , N_2 : одна пара валентных p -электронов по одному от каждого из атомов образует ковалентную связь σ -типа, в отличие от π -связей, которые возникают при боковом перекрытии пары орбиталей, ориентированных под углом 90° к первой паре. В молекуле O_2 образуются одна σ -связь и одна π -связь (такая связь называется двойной), а в молекуле N_2 – одна σ -связь и две π -связи (тройная связь). В подобных молекулах атомы приобретают стабильные конфигурации инертного газа, и их валентные возможности этим исчерпываются. В кристаллическом состоянии прочные молекулы O_2 и N_2 сохраняются: различные модификации этих низкотемпературных кристаллов различаются только укладкой таких молекул по законам кубической или гексагональной плотнейшей упаковок (Рис. 35, а), причем при температурах, близких к температурам плавления, возникает вращение молекул вокруг их центров тяжести.

Более тяжелые атомы реже образуют кратные связи, чем атомы второго периода. Это связано с увеличением межатомных расстояний и менее эффективным перекрытием орбиталей в π -связях. Поэтому атомы серы, в отличие от кислорода, предпочитают иметь не одного, а двух партнеров связи и полимеризоваться в бесконечные цепочки (как в аморфной сере) или кольцевые молекулы S_8 (как в ромбической сере, Рис. 35, б). Изогнутые цепочки характерны для структур селена и теллура (Рис. 35, в). Все связи при этом ординарные σ -типа и углы между ними должны быть близки к 90° , если они образованы в результате перекрытия p -орбиталей. Действительно, экспериментальные значения валентных углов в ромбической сере составляют 106° , в кристаллах селена – 105° и теллура – 102° .

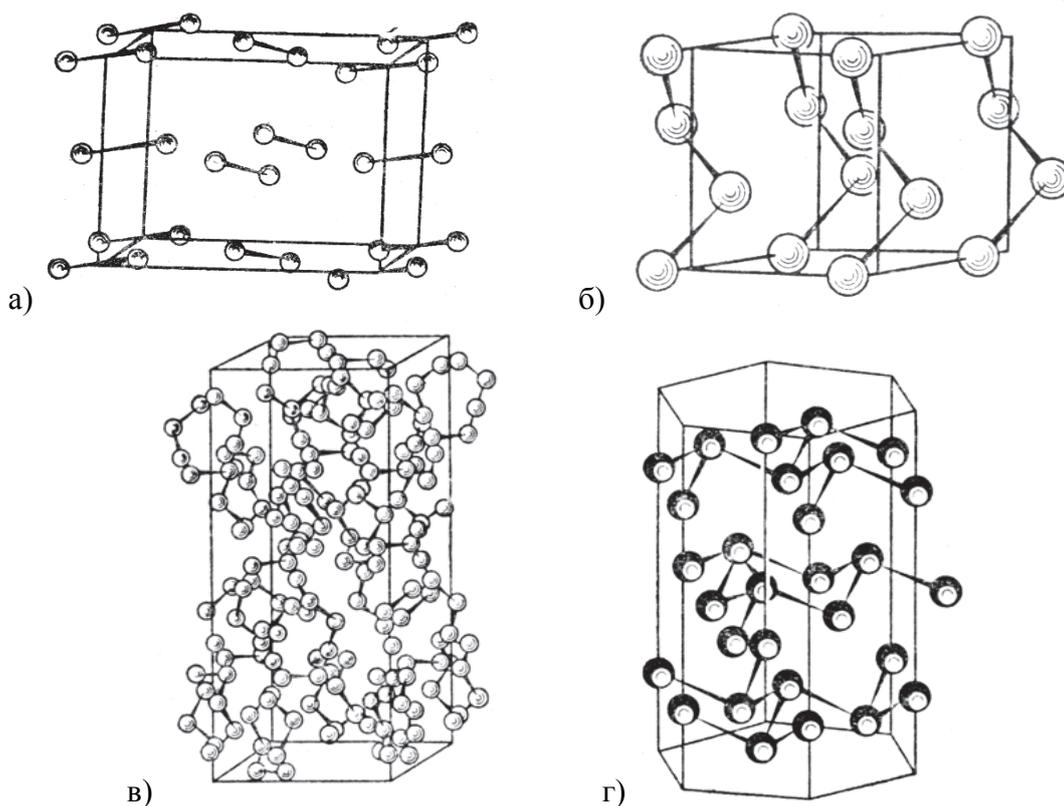


Рис. 35. Структуры кристаллических решеток хлора (а), ромбической серы (б), β -селена (в), и мышьяка (г)

Атом V-ой группы с тремя валентными p -электронами может быть связан σ -связями с тремя подобными ему атомами, что приводит к двумерной полимеризации, как, например, в слоистых структурах черного фосфора, мышьяка (Рис. 35, г), сурьмы. Валентные углы в гофрированных слоях кристаллов Р составляют 100° , As 97° , Sb 96° , Bi 94° , т.е. близки к ожидаемому углу 90° . Другая возможность осуществляется в белом фосфоре, состоящем из тетраэдрических молекул P_4 : валентный угол P–P–P равен 60° .

Как уже отмечалось, такие элементы, как углерод, кремний и другие, становятся четырехвалентными в результате перехода в валентное состояние. Типичная σ -связь между атомами углерода (кремния, германия) возникает в результате перекрывания тетраэдрических sp^3 -гибридных орбиталей, как в кристаллах алмаза и других элементов IVб подгруппы (см. Рис. 36, б). Аналогичной кристаллической структурой обладают соединения между разными элементами IV группы, например карборунд SiC.

Кратные связи – двойные, тройные, полуторные и др. – очень характерны для соединений углерода. Так, структурные формулы этана H_3C-CH_3 , этилена $H_2C=CH_2$ и ацетилена $HC\equiv CH$ означают наличие простой (ординарной), двойной и тройной связей, соответственно, между двумя атомами углерода. В плоском бензольном кольце C_6H_6 каждая связь между углеродными атомами может рассматриваться как полуторная в результате делокализации π -связей по всему кольцу, а в плоской гексагональной сетке из атомов углерода с тригональной гибридизацией sp^2 в кристалле графита (Рис. 36, а) связи C–C имеют кратность $4/3$, поскольку π -связи делокализованы по всей сетке. Длины связей, как мы увидим в следующей главе, зависят от кратности.

Для всех структур типичных ковалентных кристаллов, которые были рассмотрены выше, справедливо правило Юм-Розери: число ближайших соседей КЧ = $8 - N$, где N – номер группы Периодической Системы. Иными словами, число соседей данного атома (КЧ) совпадает с его валентностью.

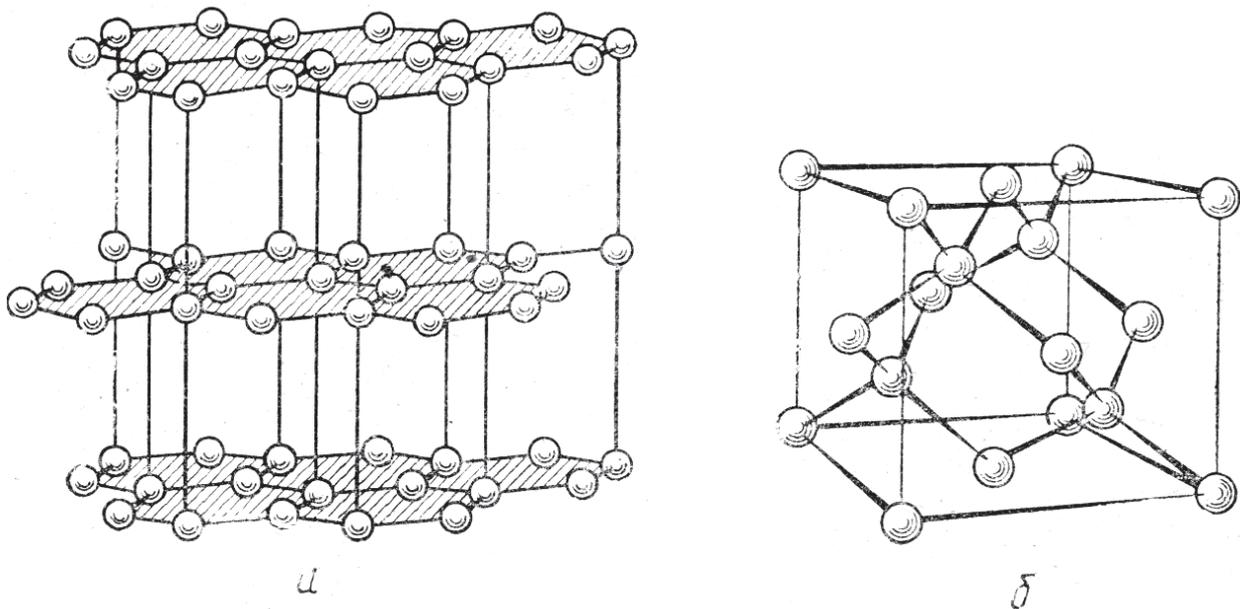


Рис. 36. Структура графита (а), структура алмаза (б)

Графитоподобная структура (см. Рис. 36, а) характерна и для нитрида бора BN, который при высоких давлениях переходит в кубическую алмазоподобную структуру типа сфалерита (Рис. 36, б), тетраэдрическое окружение каждого из атомов которой указывает на их sp^3 -гибридизацию. Сказанное подтверждает, что sp^2 - и sp^3 – гибридные орбитали не являются исключительной принадлежностью атомов IV группы, они возможны и для соседних атомов III и V групп.

Некоторые наноразмерные материалы и аморфные фазы

Аморфные вещества (тела) (от др.-греч. α «не-» + $\mu\omicron\rho\rho\eta$ «вид, форма») – конденсированное состояние веществ, атомная структура которых имеет ближний порядок и не имеет дальнего порядка, характерного для кристаллических структур.

Свойства аморфной фазы:

- аморфные вещества не затвердевают с образованием кристаллических граней;
- обладают изотропией свойств;
- не имеют определенной точки плавления: при повышении температуры стабильно-аморфные вещества постепенно размягчаются и выше температуры стеклования переходят в жидкое состояние.

Температура стеклования – температура, при которой не кристаллизующееся или не успевающее закристаллизоваться вещество становится твердым, переходя в стеклообразное состояние. Обычно обозначается – T_g .

Стеклообразное состояние – твердое аморфное метастабильное состояние вещества, в котором нет выраженной кристаллической решетки, условные элементы кристаллизации наблюдаются лишь в очень малых кластерах (в так называемом «среднем порядке»).

Ближний порядок – упорядоченность во взаимном расположении атомов или молекул в веществе, которая (в отличие от дальнего порядка) повторяется лишь на расстояниях, соизмеримых с расстояниями между атомами, то есть ближний порядок – это наличие закономерности в расположении соседних атомов или молекул.

Дальний порядок – упорядоченность во взаимном расположении атомов или молекул в веществе (в жидком или твердом состоянии), которая (в отличие от ближнего порядка) повторяется на неограниченно больших расстояниях.

Вещества, обычно имеющие (поли-)кристаллическую структуру, но сильно переохлажденные при затвердевании, могут затвердевать в аморфном состоянии, которое при последующем нагреве или с течением времени кристаллизуется (в твердом состоянии с небольшим выделением тепла).

Уникальное строение стекла, которое не является ни твердым телом, ни очень вязкой жидкостью, формируется в результате того, что атомы твердеющего стекла не успевают занять свои «правильные» позиции в кристалле.

Наноматериалы – материалы, созданные с использованием наночастиц и/или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале. К наноматериалам относят объекты, один из характерных размеров которых лежит в интервале от 1 до 100 нм.

Согласно 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004), выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки, нановолокна и наноленты;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и пленки;
- нанокристаллы и нанокластеры.

По количеству измерений:

- нульмерные/ квази нульмерные (квантовые точки, сфероидные наночастицы);
- одномерные/ квазиодномерные (квантовые проводники, нанотрубки);
- двумерные/ квазидвумерные (тонкие пленки, поверхности разделов);
- трехмерные/ квазитрехмерные (многослойные структуры с наноразмерными дислокациями, сверхрешетки, нанокластеры).

Важным классом наноматериалов являются углеродные наноматериалы. К ним относят:

- фуллерены и их производные (фуллерид, эндоэдральный фуллерен);
- углеродные нанотрубки;
- углеродные нановолокна; (Высокая прочность, тепло и электропроводность);
- наноалмазы;
- графены (графан).

Такие формы углерода открыты всего два – три десятилетия назад. В частности, фуллерены были экспериментально получены в 1985 году группой англо-американских ученых Г. Крото, Р. Керл и Р. Смолли, а углеродные нанотрубки (УНТ) впервые наблюдал в электронный микроскоп в 1991 году японский ученый С. Иджима.

В отличие от графита и алмаза, которые являются устойчивыми, термодинамически стабильными формами новые аллотропные модификации углерода, напротив, являются неравновесными, термодинамически нестабильными структурами.

Примером уникальных свойств наноматериалов являются свойства графена, который обладает большой механической жесткостью и рекордно большой теплопроводностью. Высокая подвижность носителей заряда, которая оказывается максимальной среди всех известных материалов (при той же толщине), делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу наноэлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

Углеродные нанотрубки также считаются материалом с рекордно высокими значениями предела прочности на растяжение (≈ 60 ГПа) и модуля Юнга (≈ 1 ТПа), что определяется прочной химической sp^2 -связью между атомами углерода, составляющими нанотрубку.

Особенностью деформационного поведения углеродных нанотрубок является то, что, обладая высокой прочностью, они проявляют высокую упругость: под действием нагрузки способны гнуться как соломинки, не ломаясь, и распрямляться без повреждений после снятия нагрузки.

Известно, что упругая деформация (которая исчезает после снятия нагрузки) макроскопических твердых тел не превышает 0,01 – 0,1%, в то время как упругая деформация углеродных нанотрубок при осевых нагрузках достигает $10 \div 15\%$.

При растягивающих нагрузках превышающих некоторое критическое значение углеродные нанотрубки испытывают пластическую деформацию. Эта деформация начинается примерно с 5% степени деформирования и далее возрастает до точки разрыва. Это может быть обусловлено тем, что 6-членные циклы стенок УНТ способны перестраиваться, изменяя свою конфигурацию в местах изгиба, т.е. ведут себя подобно макроскопическим резиновым трубкам.

В литературе описано вязкоупругое поведение массива углеродных нанотрубок в широком температурном интервале от -196 до $1\ 000^\circ\text{C}$ в бескислородной среде, что обуславливает получение на их основе резиноподобного материала с хорошими демпфирующими свойствами.

Фуллерен представляет собой молекулу сферической формы, состоящую, как правило, из 60 (фуллерен C_{60}) или более атомов углерода. В противоположность алмазу и графиту, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, третья форма кристаллического углерода (фуллерены) является молекулярной. Молекула C_{60} имеет симметрию усеченного икосаэдра и представляет собой комбинацию 20 гексагонов и 12 пентагонов. В реальной молекуле C_{60} существуют связи двух типов $C-C_{(6-6)}$ и $C-C_{(6-5)}$, находящиеся между соседними гексагонами и гексагоном и пентагоном. Согласно рентгено- и электронографическому исследованиям монокристаллов, длина связей $C-C_{(6-6)}$ и $C-C_{(6-5)}$ изменяется в диапазонах $0,1386 \div 0,1401$ нм и $0,1434 \div 0,1456$ нм соответственно. Изменение радиуса молекул C_{60} от 0,35 до 0,36 нм также объясняется их нестабильным состоянием.

Анализ электронной структуры фуллеренов показывает наличие π -электронных систем, для которых имеются большие величины нелинейной восприимчивости. Фуллерены действительно обладают нелинейными оптическими свойствами. Однако из-за высокой симметрии молекулы C_{60} генерация второй гармоники возможна только при внесении асимметрии в систему (например, внешним электрическим полем). С практической точки зрения привлекательно высокое быстродействие (~ 250 пс), определяющее гашение генерации второй гармоники. Кроме того фуллерены C_{60} способны генерировать и третью гармонику.

Другой вероятной областью использования фуллеренов и, в первую очередь, C_{60} являются оптические затворы. Экспериментально показана возможность применения этого материала для длины волны 532 нм. Малое время отклика дает шанс использовать фуллерены в качестве ограничителей лазерного излучения и модуляторов добротности. Однако по ряду причин фуллеренам трудно конкурировать здесь с традиционными материалами. Высокая стоимость, сложности с диспергированием фуллеренов в стеклах, способность быстро окисляться на воздухе, далеко не рекордные коэффициенты нелинейной восприимчивости, высокий порог ограничения оптического излучения (не пригодный для защиты глаз) создают серьезные трудности в борьбе с конкурирующими материалами.

Молекулярный кристалл фуллерена (фуллерит) является полупроводником с запрещенной зоной ~ 1.5 эВ и его свойства во многом аналогичны свойствам других полупроводников. Поэтому ряд исследований был связан с вопросами использования фуллеренов в качестве нового материала для традиционных приложений в электронике: диод, транзистор, фотоэлемент и т.п. Здесь их преимуществом по сравнению с традиционным кремнием является малое время фотоотклика (единицы нс). Однако существенным недостатком оказалось влияние кислорода на проводимость пленок фуллеренов и, следовательно, возникла необходимость в защитных покрытиях. В этом смысле более перспективно использовать молекулу фуллерена в качестве самостоятельного наноразмерного устройства и, в частности, усилительного элемента.

Кластеры

Кластеры – это группировки близко расположенных и связанных друг с другом атомов, молекул или ионов; каждая такая группа может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами.

Разные исследователи считают кластерами различные группировки.

Так, в расплавах под кластерами подразумевают непостоянные ассоциаты одинаковых или сходных частиц.

В химии твердого тела под кластерами понимают блоки, формирующие структуру вещества (иногда состоящие из атомов разных элементов).

Многие исследователи относят к кластерам все системы из агрегатов, содержащих несколько атомов металлов: металлоцепи и циклы, металлокаркасы, а другие – только соединения металлокаркасного типа, образующие трехмерную систему из атомов металла, соединенных связями металл-металл с существенной делокализацией электронов в металлополиэдре. Такими соединениями являются соединения переходных металлов: оксиды элементов в низших степенях окисления, галогениды и карбонилы.

Кластеры можно разделить на *кластерные соединения* (их обычно и называют кластерами) и *кластерные частицы*.

В химии большинство ученых под назв. «кластеры» чаще всего имеют в виду кластерные соединения, общим структурным признаком которых является наличие остова из атомов элемента-кластерообразователя, и кластерные частицы; материалы, содержащие кластеры, называют кластерными материалами. Наиболее изучены кластерные соединения металлов. Их молекулы содержат окруженный лигандами L остов (ячейку) из атомов металлов M, находящихся на расстояниях (не более 0,35 нм), допускающих прямое взаимодействие металл-металл. По числу атомов металла, образующих остов кластерного соединения – *нуклеарности* q – кластеры делят на малые ($q = 3 \div 12$), средние ($q = 13 \div 40$), крупные ($q = 41 \div 100$) и сверхкрупные, «гигантские» ($q > 100$) (Таблица 10).

Металлический остов в молекулах кластеров покрыт плотным слоем лигандов, как концевых, так и мостиковых (Рис. 37).

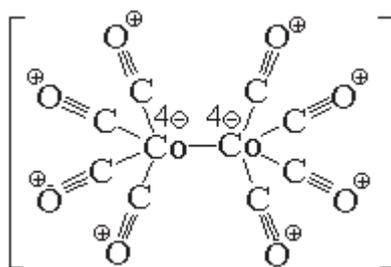
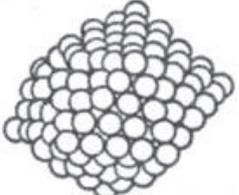
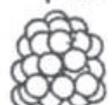
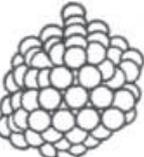
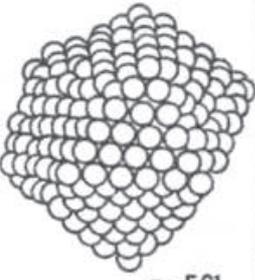


Рис. 37. Структура кластера $[\text{Os}_6(\text{CO})_{17}]$

В кластерных соединениях атомы на поверхности кластерного ядра координируют различные лиганды; лигандное окружение препятствует агрегации кластеров, поэтому кластерные соединения могут быть получены в индивидуальном виде.

Таблица 10

Структура и характеристики остовов кластерных соединений металлов различной нуклиарности

Кластеры $M_q L_n$				
	$q=3$	$q=4$	$q=13$	$q=309$
				
	$q=5$	$q=6$	$q=55$	
				
	$q=7$	$q=8$	$q=147$	
				
	$q=12$			$q=561$
q	3-12		13-150	151-21 100
Средний диаметр, нм	0,55-0,80		0,8-2,0	2,0-10,0
Количество поверхностных атомов M, в %	100		92-63	63-15
Число внутренних слоев в ячейке кластера	0		1-3	4-18

Кластерные частицы – особое состояние вещества, занимающее промежуточное положение между кластерными соединениями и компактными материалами; из-за отсутствия лигандного окружения являются метастабильными и легко агрегируют, образуя компактный материал.

Характерная особенность кластеров состоит в том, что число атомов на поверхности кластера соизмеримо с числом атомов в объеме кластера. Структуры кластеров отличаются от структур компактного материала, при этом расстояния между атомами или молекулами в кластерах часто увеличены (по сравнению с компактным материалом) и отсутствует плотная упаковка. Интерес к кластерам обусловлен, прежде всего, тем, что их свойства (механические, электрические, магнитные, оптические, химические) отличаются от свойств соответствующего компактного материала.

Химия кластерных соединений, обладающих специфическими свойствами, в последнее время интенсивно развивается. В настоящее время кластеры обнаружены в соединениях различного типа. Наиболее характерны кластерные структуры для галогенидов, оксидов, сульфидов, карбониллов переходных металлов, а также для таких соединений, где

лигандами являются производные фосфина PR_3 , карбоксилатные анионы $[O_2CR]$, нитрозильная группа NO , циклопентадиенил C_5H_5 и другие частицы.

Кластеры существуют:

- в виде квазиизолированных фрагментов в молекулярных кристаллах $[Os_6(CO)_{17}]$, $[Mo_2(CH_3COO)_4]$;
- в виде структурных фрагментов, соединенных друг с другом мостиковыми лигандами, в координационных кристаллах (Mo_6Cl_8 в Mo_6Cl_{12} , Nb_6Cl_{12} в Nb_6Cl_{14});
- в виде многоатомных узлов в квазиионных кристаллах (Re_3Cl_{12} в $K_3Re_3Cl_{12}$, W_2Cl_9 в $K_3W_2Cl_9$);
- в виде свободных молекул $Mn_2(CO)_{10}$, Re_3Cl_9 .

Стереохимия кластеров очень разнообразна, и часто центральный атом имеет высокое координационное число. Так, координационное число атомов молибдена в кластерном хлориде Mo_6Cl_{12} равно 9.

Кластеры возникают в формально низковалентных соединениях d-элементов при условии, что только часть валентных электронов каждого атома металла занята в связях с лигандами, остальные же валентные электроны образуют связи $M - M$.

Например, в кластерном хлориде Mo_6Cl_{12} из 36 валентных электронов 6 атомов молибдена (Mo здесь формально двухвалентен) только 12 участвуют в образовании связей с атомами хлора, а 24 электрона образуют 12 двухцентровых двухэлектронных связей $M - M$ в октаэдрическом кластере Mo_6 .

В карбонильном кластере $Ir_4(CO)_{12}$ из 36 валентных электронов 4 атома формально нульвалентного иридия в связях с лигандами участвуют 24, а 12 электронов и образуют 6 двухцентровых двухэлектронных связей.

В тетраэдрическом хлоридном кластере $[Re_2Cl_8]^{2-}$ из 14 электронов формально трехвалентного рения и двух электронов, принадлежащих аниону в целом (то есть из 16 электронов) 8 реализуют связи с лигандами, а остальные 8 участвуют в образовании очень прочной, четверной по своей плотности ($s + p^1 + p^2 + d$) двухцентральной связи $M - M$.

Кластеры обычно образуются в соединениях тех переходных металлов, которые имеют высокие энергии атомизации. Этим объясняется то, что кластеры более характерны для 4d- и 5d-элементов, занимающих места в средней части декад: Nb , Ta , Mo , W , Te , Re , Ru , Os , Rh , Ir , а не для 3d-элементов. Наибольшей способностью к образованию кластеров с самыми разнообразными лигандами обладает молибден.

При анализе накопленных экспериментальных данных обнаружены некоторые закономерности в способности элементов к образованию кластеров:

- эта способность увеличивается по подгруппе сверху вниз. В этом же направлении увеличивается прочность связи металл-металл;
- устойчивость цепей из атомов d-металла повышается по мере увеличения атомной массы металла (в отличие от p-элементов, у которых наблюдается обратная зависимость);
- длинные металлоцепи образуются при определенном чередовании в них атомов d- и p-элементов.

Структура кластеров изменяется в зависимости от числа атомов переходного металла в каркасе. При увеличении размера кластера его структура становится подобной решетке металла. Размер каркаса из 6-8 атомов металла позволяет разместиться внутри него легким атомам или атому другого металла. Крупные кластеры не имеют вакантных пустот, атомы металла упакованы в них как в решетке металла. Кроме того, с увеличением размеров кластера образуется больше связей металл-металл, а лиганды дестабилизируют такой многоядерный комплекс. В ряде случаев структура средних кластеров (4-х -9-и ядерных) аналогична структуре систем бороводородного и карборанового типов.

В случае кластеров нет смысла говорить о координационном числе каждого атома металла в отдельности. Имеет значение общая координация лигандов вокруг металлического остова.

Полимеры

Гибкость полимерных цепей позволяет при взаимодействии макромолекул занимать им различные конфигурационные позиции относительно друг друга. Наиболее выгодным состоянием полимерного вещества остается состояние с наименьшей потенциальной энергией. Если энергия теплового движения звеньев цепи не позволяет производить их переброс через потенциальные барьеры, определяемые взаимодействием, макромолекулы теряют способность перемещаться друг относительно друга. Кинетическую энергию макроцепей в этом случае определяет только вращение отдельных звеньев макромолекулы вокруг ковалентных связей. Вещество приобретает признаки твердого тела. При этом в массе полимерного вещества могут образовываться структуры с наличием дальнего и ближнего порядков.

Отсутствие или наличие только ближнего порядка в расположении звеньев цепи определяет аморфное состояние полимера.

Наличие ближнего и дальнего порядка в структуре определяет кристаллическую структуру полимера.

С повышением температуры макромолекулы могут обрести способность к взаимному перемещению друг относительно друга, определяя текучесть материала, переводя вещество в жидкое вязкотекучее состояние. В аморфных полимерах текучесть с ростом температуры развивается монотонно, говорят, что полимер размягчается. Утрачивая свойство текучести с понижением температуры, полимер стеклится, переходит в стеклообразное состояние. Различные физические состояния полимер при этом приобретает без поглощения или выделения тепла. Строго определить границу перехода из жидкого состояния в твердое оказывается невозможным. Часто аморфное твердое состояние полимера рассматривают как жидкое конденсированное состояние.

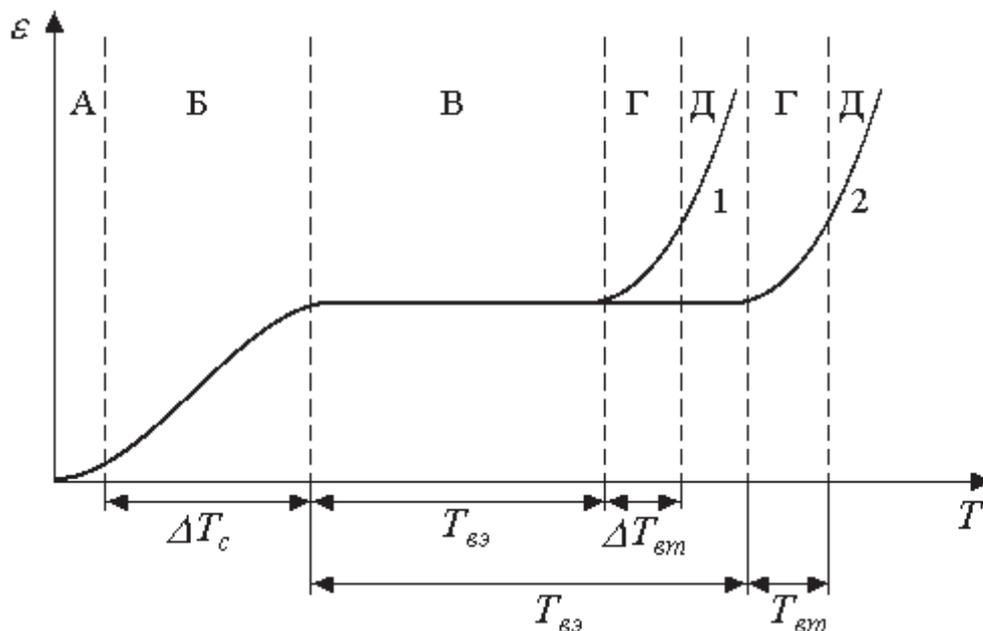


Рис. 38. Термомеханические кривые для высокомолекулярных веществ: молекулярная масса образца 1 меньше молекулярной массы образца 2

ε – относительная деформация различного вида.

Термомеханическая кривая, снятая в широком температурном интервале, позволяет выделить для высокомолекулярных веществ кроме *стеклообразного* А (Рис. 38) и *вязкотекучего* Д также *высокоэластическое* В физическое (деформационное) состояние.

Так как значения T_c , $T_{вт}$ и $\Delta T_{вз}$ зависят от величины приложенной нагрузки и временного фактора, высокоэластическое состояние относят к релаксационным физическим состояниям.

Для высокомолекулярных веществ характерно также появление двух промежуточных (Б, Г) переходных состояний, проявляющихся в определенных температурных интервалах (ΔT_c и $\Delta T_{вт}$). Процессы деформирования высокомолекулярных веществ в этих областях перехода имеют различные механизмы.

Переходное состояние Б обусловлено размораживанием сегментальной подвижности макроцепей. В состоянии Г в движение оказываются вовлеченными полимерные цепи в целом. Различие механизмов теплового движения обуславливает различный характер эволюции термомеханической зависимости при увеличении молекулярной массы полимера (1, 2). Форма кривой в области стеклования (T_c) практически не зависит от ММ. Интервал же $\Delta T_{вт}$ с увеличением ММ смещается в высокотемпературную область.

Келлером и Фишером получены неопровержимые доказательства складчатой, *ламельной* структуры полимерных кристаллов (Рис. 39).

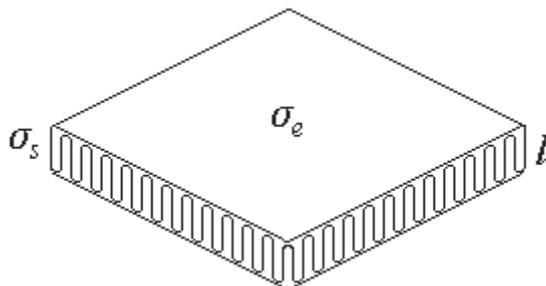


Рис. 39. Ламельный монокристалл

Из многочисленных теорий, в которых делаются попытки количественной оценки процессов, происходящих при кристаллизации полимеров со складывающимися цепями, наиболее широкую известность приобрели *равновесная* и *кинетическая*. В основе обеих видов этих теорий лежит одно из фундаментальных свойств полимеров: зависимость толщины ламелей, a , следовательно, и периода складывания l от температуры кристаллизации $T_{кр}$. При этом *равновесная теория* исходит из определяющей роли $T_{кр}$ и степени приближения к равновесному состоянию системы при этой температуре. Период складывания определяется минимумом плотности свободной энергии кристалла при данной температуре кристаллизации.

Кинетическая теория также рассматривает свободную энергию системы, но приводит к выводу, что l зависит от обратной величины степени переохлаждения $1/\Delta T$. Наиболее вероятные значения периода складывания определяются кинетическими требованиями максимальной скорости роста кристалла при выбранном ΔT , а весь процесс контролируется энергетикой образования зародышей кристаллизации, которые характеризуются линейными размерами и значениями поверхностной свободной энергии боковых (σ_s) и торцевых (σ_e) граней.

При кристаллизации вблизи температуры плавления благодаря повышенной подвижности молекулярных цепей образование пластин сразу сопровождается их упорядочением и утолщением, т.е. ростом длины складок. В этих условиях длительная кристаллиза-

ция приводит к образованию кристаллитов, размеры которых оказываются соизмеримыми с длиной цепи. Тогда образуются кристаллы с выпрямленными цепями (КВЦ), которые приближаются к термодинамически равновесным и имеют максимальную температуру плавления. К образованию КВЦ приводит, например, медленная (в течение нескольких часов) кристаллизация полиэтилена при переохлаждении в 1° или при больших степенях переохлаждения под высоким давлением, а также полимеризация некоторых мономеров в условиях, обеспечивающих встраивание каждого последующего звена растущей цепи в кристаллическую решетку непосредственно после присоединения молекулы мономера и возникновения очередной ковалентной связи.

При неполной кристаллизации полимеров кристаллы растущие в аморфной матрице нередко образуют сферолиты. Сферолит – трехмерное кристаллическое образование со сферической симметрией, состоит из фибриллярных кристаллитов, растущих из единого центра – зародыша кристаллизации (Рис. 40). Размеры сферолитов могут колебаться в широких пределах – от десятков микрон до нескольких миллиметров.

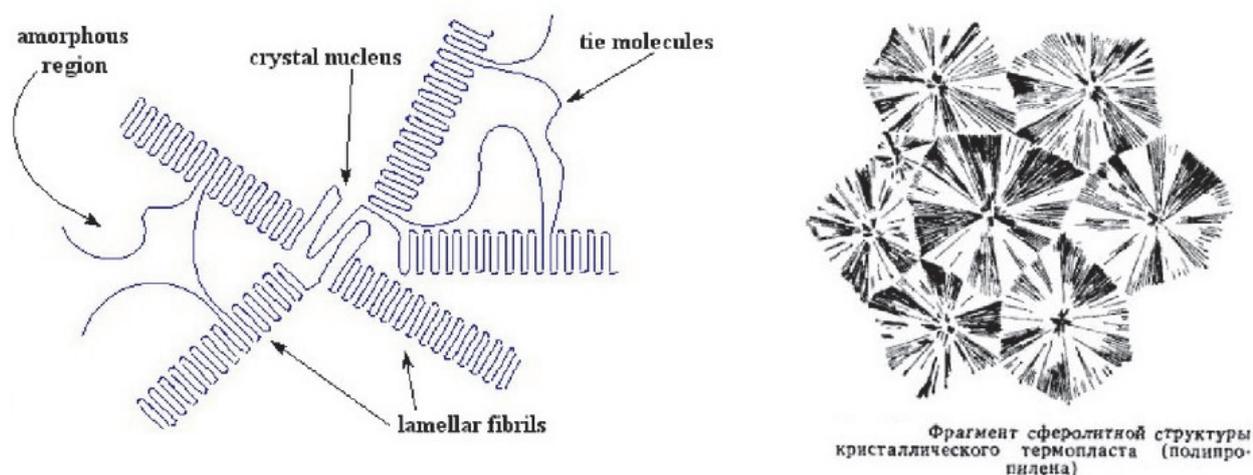


Рис. 40. Структура и внешний вид сферолитов

Контрольные вопросы

1. Что такое аллотропия?
2. Что такое монокристаллы?
3. Какие аллотропные модификации серы Вы знаете?
4. В чем причина различной химической активности различных аллотропных модификаций?
5. Какие аллотропные модификации углерода Вы знаете?
6. Чем структура аморфных тел отличается от кристаллов?
7. Что такое температура стеклования?
8. Приведите примеры наноматериалов.
9. Какие типы наноматериалов Вы знаете?
10. Что такое кластеры?
11. Какие особенности характерны для процессов кристаллизации полимеров?

ТЕМА 8. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Строение жидкостей

Результаты рентгенографического исследования жидкостей свидетельствуют о том, что для многих из них (но не для всех!) кривые интенсивности рассеяния, полученные при небольших перегревах над точкой плавления, очень сходны с рентгенограммами поликристаллических объектов, имеющих размеры микрокристалликов $\sim 10^{-9}$ м. Это указывает на сохранение в микрообъемах жидкости некоторого подобия распределения атомов их распределению в кристаллическом состоянии. Сходство относится, прежде всего, к расстоянию между ближайшими атомными соседями и их числу.

Из рассмотренных примеров следует, что вблизи температуры плавления определенное сходство между жидкостью и твердым телом несомненно. В то же время и различия между жидкостью и кристаллом очевидны. Основным макроскопическим отличием жидкого состояния вещества от кристаллического является изотропия жидкости, которая проявляется также у аморфных тел (структура которых близка к структуре переохлажденных жидкостей) и означает независимость структуры и свойств от направления в пространстве. Кристаллам же свойственна анизотропия, микроскопической причиной которой является наличие дальнего порядка в расположении частиц. Он характеризуется воображаемой трехмерной решеткой, в узлах которой находятся атомы (ионы, молекулы), так что положение каждого из них благодаря периодичности структуры строго определено. В жидкостях имеет место лишь ближний порядок, означающий сохранение закономерного распределения частиц лишь в ограниченной области пространства – в пределах нескольких координационных сфер. Ближний порядок обеспечивает текучесть жидкости, свойственную и газам. Жидкости не имеют собственной формы и принимают форму сосуда, в который помещены.

Малое различие энергий межатомного взаимодействия в жидкости и твердом теле обуславливают сходство некоторых их механических характеристик. Например, жидкость подобно кристаллическому материалу может испытывать хрупкое разрушение под действием скальвающих напряжений. Характер разрушения в значительной мере зависит от соотношения времени оседлой жизни частиц и времени воздействия деформирующего фактора. Если время воздействия меньше времени оседлой жизни частиц, то происходит хрупкое разрушение, как твердого тела, так и жидкости. Для хрупкого разрушения характерно отсутствие деформации материала в поверхности излома. При более медленных воздействиях тела, прежде чем разрушатся, успевают деформироваться, течь под нагрузкой. Струя жидкости при невысоких скоростях воздействия на нее разбивается на округлые капли. При увеличении скорости движения разрушающего фактора (более 20 м/с) фрагменты приобретают вид осколков, характерных для хрупкого разрушения, что фиксируется скоростной киносъемкой. При скоростном воздействии извне жидкость подобно кристаллическому телу обладает твердостью. В свою очередь, как мы уже отмечали, твердое тело может течь под действием нагрузки, превышающей так называемое напряжение течения, т.е. проявляет свойство, наиболее ярко выраженное у жидкостей – текучесть. Примером может служить течение ледников в горах под действием силы тяжести. Таким образом, принципиальных различий в механических свойствах твердых тел и жидкостей

Таким образом, природа жидкого состояния двойственна. Поэтому естественно, что многочисленные попытки его количественного описания основывались на сходстве жидкости, как с кристаллом, так и с газом. Рассмотрим основные представления, сложившиеся к настоящему моменту.

Двойственность природы жидкости породила два основных направления развития ее теоретического описания. В соответствии с ними сформировались две группы теорий: так называемые квазигазовые и квазикристаллические теории.

Квазигазовые модели жидкого состояния.

Исторически раньше начали развиваться взгляды, опирающиеся на представление о жидкости как сильно сжатом газе. Свойства такого газа отличаются от свойств идеального газа. Первые успехи в понимании свойств жидкости связаны работами Я.Д. Ван-дер-Ваальса. Взаимодействие частиц жидкости между собой в его теории учитывалось коэффициентами в известном уравнении состояния реальных газов

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = RT, \quad (8.1)$$

в котором P – давление, V – молярный объем, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, a и b – поправки, подбираемые опытным путем и учитывающие межмолекулярное взаимодействие: соответственно, притяжение на больших расстояниях и отталкивание на малых. При больших значениях V (разреженное состояние) поправками a и b можно пренебречь, и уравнение переходит в уравнение состояния идеального газа. Теория Ван-дер-Ваальса, позволившая объяснить отдельные аспекты поведения жидкостей в области высоких температур и низких давлений, привела к появлению многочисленных моделей, в которых игнорировалась какая-либо закономерность в расположении и движении частиц, обусловленная их взаимодействием. Все квазигазовые модели преувеличивали сходство жидкости с газом и, как правило, не позволяли количественно описывать свойства жидкостей, особенно в низкотемпературной области их существования – вблизи точки плавления.

Квазикристаллические модели.

Так, в первой четверти XX-го в. появилась дырочная теория Я.И. Френкеля и Г. Эйринга, положившая начало развитию моделей квазикристаллического толка. Согласно этой теории, после плавления кристалла сохраняется свойственная ему решетка, но резко повышается количество вакансий (незанятых узлов), или дырок, – до 10%, в то время как равновесная их концентрация в твердом теле вблизи точки плавления составляет около 0,1%. При этом увеличение молярного объема вещества вследствие плавления объясняется не равномерным его расширением, характерным для кристалла, а сосредоточением дополнительного объема в микроскопических полостях – вакансиях. Такое изменение в структуре дает возможность объяснить появление текучести, однако даже при концентрации вакансий порядка 10% каждая из них все еще окружена атомами, а не дырками, что не позволяет обосновать уменьшение энергии активации образования вакансий при увеличении их числа. В то же время, опираясь на представление о квазикристаллическом строении жидкостей, Я.И. Френкелю удалось качественно описать тепловое движение атомов и молекул в жидкостях, объяснить температурную зависимость диффузии и вязкости жидкостей на основе решеточной модели.

К рассмотренной теории очень близка теория свободного объема. В ней также предполагается, что в жидкости после плавления сохраняется расположение частиц, свойственное кристаллу, но скачкообразно увеличивается свободный объем, равномерно и закономерно распределенный между атомами в кристалле.

Понятие свободного объема удачно использовано при рассмотрении явлений переноса. В частности, А.И. Бачинским показано, что коэффициент динамической вязкости жидкости η может быть описан уравнением

$$\eta = \frac{k}{V_{\text{ж}} - V_{\text{ат}}} = \frac{k}{\Delta V_{\text{своб}}}, \quad (8.2)$$

в котором коэффициент k характеризует природу данной жидкости; $V_{\text{ат}}$ – собственный объем атомов одного моля жидкости, соответствующий величине b в уравнении состояния

Ван-дер-Ваальса. Из этого уравнения видно, что чем больше свободный объем, тем меньше вязкость жидкости. Влияние температуры на вязкость определяется температурной зависимостью молярного объема жидкости $V_{ж}$. Это простое правило хорошо согласуется с опытными данными для очень многих жидкостей.

Особое место в ряду квазикристаллических теорий занимает теория кластеров. В различных вариантах данной модели употребляются также обозначения: микрогруппировка, комплекс, область локального порядка и др. Предполагается, что жидкость состоит из микрокристаллов, упакованных так, что дальний порядок невозможен. Между ними частицы расположены менее упорядоченно (Рис. 41). Плавление в этой теории представляется как разделение единой решетки на совокупность кластеров. Они не имеют четких границ, поскольку степень упорядоченности непрерывно понижается от центра группировки к ее периферии. Кластеры, особенно в однокомпонентных металлических жидкостях, не являются долгоживущими образованиями. Они то разрушаются, то возникают на новом месте. В то же время, кластеры – это более устойчивые образования, чем флуктуации – случайные и более кратковременные отклонения свойств, например, плотности, от средних значений. С ростом температуры их размеры сокращаются.

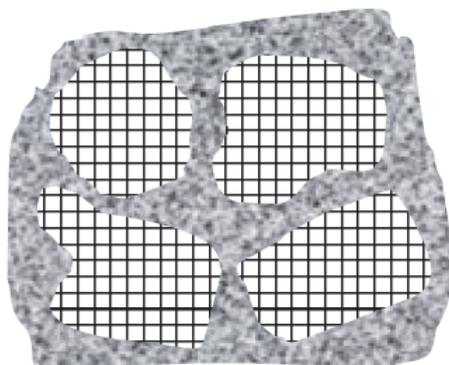


Рис. 41. Фрагмент модельной жидкости, содержащей кластеры с упорядоченным расположением атомов и разупорядоченную зону между ними

Кластеры, по мнению некоторых исследователей, могут обладать кристаллическим полиморфизмом. Квазиполикристаллическая модель металлических расплавов, развитая в работах В.И. Архарова, И.А. Новохатского и др., допускает возможность структурных перестроек внутри кластеров, протекающих обратимо при определенной температуре по механизму фазовых превращений первого рода. Эти выводы основаны на многочисленных экспериментальных фактах скачкообразного изменения структурночувствительных свойств расплавов с изменением температуры. В частности, согласно рассматриваемой модели, в жидком железе в интервале температур от точки плавления до температуры 1913 К координация атомов в кластерах соответствует ОЦК структуре, а выше этой температуры появляются признаки г.ц.к. структуры.

Квазикристаллическое направление поддерживается и в предложенной Б.Ф. Беловым с сотрудниками модели гармонических структур. В ней предполагается, что мозаичная структура поликристаллических тел обуславливает многостадийный механизм формирования структуры жидкости при плавлении и последующем нагревании. При этом зерна и субзерна преобразуются в полиэдрические, а межзеренные границы – в полигональные структурные составляющие. В области существования полиструктурной жидкости, по мнению авторов модели, возможны непрерывные (политипические) или дискретные (полиморфные) превращения, сопровождающиеся изменением числа и расположения

ближайших атомных соседей. Процесс кристаллизации жидкости также связывается с непрерывным рядом последовательных структурных превращений.

Развитие представлений о микронеоднородном строении металлических расплавов привело к появлению квазихимической модели, изложенной в работах Б.А. Баума, Г.В. Тягунова, В.С. Цепелева. Признавая существование в жидкости пространственных областей с различными типами упорядочения атомов, эта модель акцентирует внимание на неравенстве энергий взаимодействия атомов различной химической природы, обуславливающим формирование устойчивых группировок. В отличие от традиционных квазикристаллических моделей, подчеркивается, что наличие микрогруппировок не связывается с присутствием в расплаве микрокристаллитов. Сходство ближнего порядка в кластерах с той или иной кристаллической структурой рассматривается лишь как тенденция упорядочения, обусловленная характерной симметрией силового поля атомов. В наибольшей полноте данная модель применима к поликомпонентным металлическим жидкостям, например, жидким сталям и сплавам.

Все квазикристаллические модели, в которых строение жидкости уподобляется в той или иной мере строению кристалла, различаясь в деталях, сходятся в одном: при не слишком больших перегревах над точкой плавления жидкость представляет собой совокупность чередующихся в пространстве структурно-упорядоченных и структурно-неупорядоченных микрообластей. Экспериментально установлено, что доля неупорядоченных областей при нагревании возрастает. С этих позиций удалось дать качественное объяснение многих свойств жидких металлов и сплавов.

Несмотря на отмеченные достоинства, квазикристаллический подход противоречит экспериментальному факту существования переохлаждения жидкостей. Действительное присутствие в расплаве готовых центров кристаллизации в виде кристаллическим образом упорядоченных группировок атомов делало бы переохлаждение невозможным. Кластер – это по сути дела, кристаллит, хотя и с размытыми границами раздела. Присутствие твердой фазы в равновесии с жидкой при температурах выше точки плавления в однокомпонентной системе термодинамически неоправданно. Следовательно, сходство строения жидкости с кристаллом в рассмотренных моделях преувеличено подобно тому, как преувеличено сходство ее с газом в квазигазовых теориях.

Противоречивая, двойственная природа жидкости, обусловленная равнозначностью поступательного и колебательного видов движения ее частиц, требует для исчерпывающего описания этого состояния вещества разумного сочетания обоих рассмотренных противоположных подходов.

Модели жидкости с нерегулярной упаковкой частиц.

Следующим этапом в развитии взглядов на жидкое состояние стали модели, базирующиеся на представлении о жидкости как совокупности взаимодействующих частиц, характеризующейся полным беспорядком в их расположении. Среди них наиболее простой и последовательной является теория простых жидкостей. Частицы простой жидкости симметричны, упруго взаимодействуют друг с другом. Связи между ними не направлены и не насыщаемы. Хаотичность расположения подчеркивается утверждением, что вероятность обнаружения частицы на любом расстоянии (в пределах объема жидкости), превышающем ее диаметр, одинакова. Эта модель пригодна для описания свойств сжиженных инертных газов, но не позволяет объяснить характеристики большинства реальных металлических расплавов, особенно многокомпонентных, в которых проявляются различные типы межчастичного взаимодействия.

В один ряд с рассмотренной теорией можно поставить широко используемую аналитическую модель жестких сфер. Она содержит два параметра, характеризующие жидкость: диаметр жесткой сферы и плотность упаковки сфер. Модель дает уравнение для расчета структурного фактора (подробнее об этой функции ниже), отражающего про-

странственное распределение недеформируемых сферических частиц неупорядоченной плотноупакованной системы, между которыми отсутствует притяжение. Этой модели отдают предпочтение исследователи, занимающиеся общетеоретическими вопросами жидкого состояния. В металлической жидкости, наряду с отталкиванием частиц при их столкновении, необходимо учитывать и притяжение. Имеются модификации модели жестких сфер, в которых используются жесткие стержни, жесткие диски или мягкие сферы, что позволяет учитывать направленность межчастичного взаимодействия, проявляющуюся в той или иной мере в реальных расплавах.

Существенные достижения в понимании структурных особенностей жидкого состояния связаны с моделью, созданной Дж. Берналом в 50-е годы XX-го века.

Модель Бернала, как и две рассмотренные выше, не опирается на представление о кристаллической решетке. В ней предполагается совершенно неупорядоченная структура жидкости, образованная одинаковыми частицами сферической формы. Рассматривается плотная случайная упаковка жестких сфер, не содержащая пустот такого размера, в которые мог бы поместиться еще один атом-сфера. Подход Бернала почти не поддается математической обработке, но позволил эмпирически построить функцию радиального распределения атомов, хорошо совпадающую с экспериментальной для объекта, удовлетворяющего модели простой жидкости – жидкого аргона.

Бернал приблизился к построению модели идеальной жидкости, считая, что в природе она реализуется только в сжиженных инертных газах, где силы взаимодействия между атомами ван-дер-ваальсовы, т.е. ненаправленные и ненасыщаемые, и в некоторых расплавленных металлах со сферически симметричной металлической связью. В жидкости Бернала, в отличие от дырочной (квазикристаллической) модели, не содержится кристаллических участков и пустот (дырок, вакансий), объем которых позволял бы вместить в них атом-сферу.

Представления Бернала опираются на фундаментальные геометрические свойства трехмерных неупорядоченных случайных комбинаций. Геометрической характеристикой любого – упорядоченного и неупорядоченного – расположения частиц является число соседей. Для их определения Бернал применил остроумный прием: одинаковые пластилиновые шарики, обсыпанные порошком мела, заключал в резиновую оболочку, встряхивал для формирования плотнейшей упаковки, а затем из камеры откачивался воздух. Внешнее атмосферное давление равномерно сжимало со всех сторон камеру, так что шарики внутри нее деформировались в многогранники, заполняя пустоты. Образовавшиеся многогранники анализировали и строили картину распределения их по числу граней с различным числом сторон. При этом было выявлено абсолютное преобладание граней в форме пятиугольника. Для сравнения отметим, что в идеальных кристаллических г.ц.к. и ОЦК решетках, которые могут быть сформированы из одинаковых шариков, вокруг каждого из них ближайшие соседи образуют подобные многогранники с числом сторон только 4 и 6.

Это очень важный результат, поскольку он вскрыл одну из особенностей коренного отличия нерегулярной упаковки сферических частиц от регулярной упаковки, характерной для кристаллов. Известно, что осевой симметрии пятого порядка в кристаллах не встречается и быть не может. Следовательно, регулярная (кристаллическая) и нерегулярная (свойственная жидкости) плотнейшие упаковки сферических частиц имеют кардинальное различие в способе упаковки. Отсюда вытекает не менее важный вывод: переход между этими двумя состояниями неизбежно должен быть скачкообразным. Действительно, плотность упаковки η , равная отношению объема, занимаемого атомами, ко всему объему данной фазы (включая пустоты между атомами), в г.ц.к. кристалле равна 0,7405, а при образовании плотной случайной упаковки жестких сфер (ПСУЖС) – 0,6366.

При анализе многогранников были обнаружены небольшие участки, в которых плотность упаковки оказалась даже выше ($\eta = 0,78$), чем в плотнейшей кристаллической

структуре (г.ц.к.). Они получили название – псевдодрa. В качестве единичного фрагмента все они содержат тетраэдр, образованный четырьмя сферами. Прочность сцепления частиц в них выше, чем в группировках других типов, судя по числу связей, приходящихся на одну частицу. Такое соотношение сохраняется до числа атомов в одной группе, равного 13.

Тринадцать атомов, один из которых расположен в центре, а остальные 12 распределены на равном удалении друг от друга, находясь в плотном касании с центральным, образуют максимально компактную группу. Центры этих 12 атомов находятся в вершинах икосаэдра – геометрического тела высокой некристаллографической симметрии, обладающего десятью осями симметрии 5-го порядка. Интересно отметить, что 12 ближайших соседей атома в г.ц.к. кристалле располагаются вокруг него хотя и на одинаковых расстояниях, но на разных расстояниях друг от друга. Длина ребра икосаэдра и расстояние от центра до вершины различаются на 5,2%. Это предполагает наличие в жидкости двух характерных межатомных расстояний, на которых могут находиться ближайшие атомные соседи.

Атомная координация в форме икосаэдра неприемлема как структурный элемент кристаллической решетки, поскольку такими конфигурациями нельзя заполнить пространство без зазоров или искажений многогранников даже в небольшой области. Тем более она несовместима с понятием дальнего порядка, атрибутом которого является периодичность структуры.

Напротив, нерегулярная упаковка сфер содержит икосаэдрические конфигурации как один из наиболее характерных фрагментов структуры. Присутствие в структуре ближнего порядка жидкого металла некристаллических координаций икосаэдрического типа объясняет возможность глубокого переохлаждения (до ~ 20% температуры плавления).

Наряду с упомянутыми плотноупакованными псевдодрaми в нерегулярной упаковке сфер имеются пустоты, или локальные разрежения, форма которых соответствует пяти типам канонических многогранников. Из них наиболее часто встречаются тетраэдр (48,17% от объема всех пустот) и октаэдр (26,45%). Эти два типа характерны и для г.ц.к. кристалла. Более сложные – тетрагональный додекаэдр (14,78%), трехгранная призма (7,82%) и антипризма Архимеда (2,47%) – свойственны лишь нерегулярной упаковке частиц. Даже их незначительное присутствие в системе исключает возможность формирования в ней кристаллической решетки.

Важной особенностью нерегулярной упаковки сфер является непостоянство числа ближайших соседей, или координационного числа. Оно меняется от частицы к частице от восьми до четырнадцати и в среднем составляет 11 в отличие от постоянной величины 12 в г.ц.к. решетке. С термодинамической точки зрения такое разнообразие означает увеличение числа возможных конфигураций и соответствует экспериментально наблюдаемому возрастанию энтропии жидкости по сравнению с ее значением в кристалле при температуре плавления.

Итак, геометрическая модель Бернала качественно объясняет целый комплекс свойств жидкости:

- отражает коренное различие между жидкостью и кристаллом – их структурное несходство;
- объясняет текучесть жидкости высокой подвижностью ее частиц вследствие нерегулярности упаковки;
- объясняет скачкообразное увеличение энтропии при плавлении резким возрастанием числа конфигураций в распределении частиц;

– объясняет повышение растворимости в жидком состоянии по сравнению с твердым тем, что нерегулярную упаковку из атомов разных размеров образовать даже легче, чем из одинаковых.

Концепция Бернала альтернативна квазикристаллическому подходу. Разработанная с целью построения модели идеальной жидкости, она более или менее удовлетворительно согласуется со строением расплавов типичных металлов (с плотноупакованными структурами), но совершенно не объясняет особенностей упорядочения атомов в жидких полуметаллах, полупроводниках и других жидкостях, где заметно выражена направленность межатомного взаимодействия. По-видимому, как и в случае газов и твердых тел, описание строения реальных расплавов возможно с учетом отклонений от идеальной схемы.

Рассмотренные модели жидкостей основаны на двух противоположных отправных моментах – полном порядке и полном беспорядке в расположении частиц. Ни тот, ни другой сами по себе не соответствуют строению реальной жидкости. Особенности межчастичного взаимодействия вносят в случайность упаковки сфер определенную упорядоченность. Нельзя исключать присутствия в этой упорядоченности элементов, фрагментов, сходных по строению с кристаллической структурой данного вещества, возможно деформированных. Для количественной характеристики, отражающей взаимное расположение атомов или молекул в жидкостях, вводится особая функция, учитывающая нерегулярность и вероятностный характер распределения частиц функция радиального распределения атомов (ФРРА).

Рассмотрим некоторый объем жидкости V и внутри него выделим два объема dV_1 и dV_2 , такие, что $dV_1 \approx dV_2 \approx d_0^3$. Здесь d_0 – диаметр атома (Рис. 42). Пусть выбранные произвольно микрообъемы удалены от поверхности жидкости, где расположение атомов отличается от такового в объеме, и их центры находятся друг от друга на расстоянии r . Выберем два атома и обозначим их цифрами 1 и 2. Вероятность того, что атом 1 окажется в объеме dV_1 , равна $dW_1 = dV_1/V$. Вероятность нахождения атома 2 в объеме dV_2 равна $dW_2 = dV_2/V$. Если положения атомов 1 и 2 независимы друг от друга, то вероятность dW_{12} того, что, если атом 1 находится в объеме dV_1 , то атом 2 – в объеме dV_2 , выражается уравнением

$$dW_{12} = dW_1 \cdot dW_2 = \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V}. \quad (8.3)$$

Это справедливо, если расстояние r много больше диаметра атома d_0 и жидкость изотропна. В случае если величина r соизмерима с размером атома, то перемещения атомов 1 и 2 нельзя считать независимыми друг от друга. Тогда вероятность сложного события не может быть выражена произведением вероятностей составляющих его простых событий. Это обстоятельство учитывается введением в уравнение множителя g , зависящего от r

$$dW_{12} = g(r) \cdot \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V}. \quad (8.4)$$

При $r \rightarrow \infty$ $g(r) \rightarrow 1$, и уравнение преобразуется к первоначальному виду. Если $r < d_0$, то элементы объема dV_1 и dV_2 перекрываются, и $dW_{12} = 0$. Действительно, такое событие невероятно, поскольку атомы непроницаемы друг для друга, а значит, $g(r) = 0$.

Функция $g(r)$ учитывает корреляцию, т.е. взаимосвязь между двумя атомами жидкости. Поскольку жидкость изотропна, то $g(r)$ зависит только от абсолютной величины радиусавектора r и не зависит от его направления. Поэтому функцию $g(r)$ и называют парной, или бинарной *функцией радиального распределения атомов* (ФРРА). Поскольку

она связана с понятием вероятности, то является усредненной, статистической характеристикой строения жидкости. Эта функция позволяет находить частоту появления тех или иных расстояний между атомами жидкости в данных условиях, например, при заданной температуре T и отвечающей ей плотности ρ . Следовательно, ФРРА зависит от T и ρ как от параметров: $g = g(r, \rho, T)$. Она представляет собой своеобразную термодинамическую характеристику жидкости.

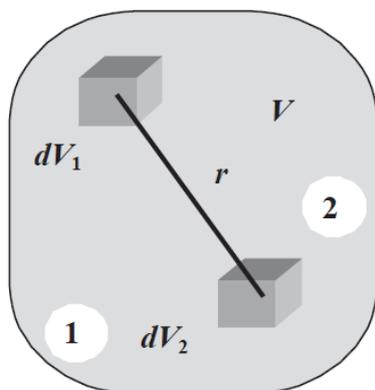


Рис. 42. Фрагмент объема жидкости с выделенными в нем атомами 1 и 2 и элементами объема dV_1 и dV_2 на расстоянии r друг от друга

Безразмерная парная функция $g(r)$ связана с радиальной атомной плотностью $\rho(r)$ выражением

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}, \quad (8.5)$$

где ρ_0 – средняя атомная плотность жидкости. Ее размерность, как и $\rho(r)$, \AA^{-3} или нм^{-3} . Величина ρ_0 определяется как количество атомов, приходящихся на единицу объема жидкости, соотношением

$$\rho_0 = \frac{N_A}{V_m} = \frac{N_A}{\frac{M}{d}} = \frac{d}{1,66M}, \text{\AA}^{-3} \quad (8.6)$$

в котором N_A – число Авогадро, V_m – молярный объем, d – плотность жидкости, кг/м^3 . Знание ФРРА позволяет рассчитывать термодинамические характеристики жидкости, если известна энергия взаимодействия двух атомов как функция расстояния между ними $\varphi(r)$, называемая парной потенциальной энергией, или парным потенциалом. Например, внутренняя энергия U жидкости, состоящей из атомов одного сорта, может быть представлена выражением

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T + 2\pi N \int_0^\infty r^2 g(r) \varphi(r) dr, \quad (8.7)$$

в котором N – число атомов, k_B – постоянная Больцмана. Первое слагаемое в этом уравнении описывает кинетическую энергию N атомов жидкости, причем, только ту ее часть, которая связана с поступательными степенями свободы. Второе слагаемое отвечает парной потенциальной энергии взаимодействия всех N атомов жидкости друг с другом.

Функция $g(r)$ имеет исключительно важное значение, т.к. через нее могут быть выражены все равновесные свойства жидкостей. Для простой одноатомной жидкости при учете только парного взаимодействия между атомами, получено уравнение состояния

$$PV = k_b T - \frac{2\pi}{3v} \int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r) r^3 dr, \quad (8.8)$$

где v – объем, приходящийся на один атом ($v = V/N$).

С помощью функция $g(r)$ можно описать радиальное распределение частиц вокруг некоторой, выбранной за центральную, не только в жидкости, но и в газе, и даже в кристалле, правда, в последнем – после усреднения по углам. Графически кривые зависимости ФРРА для разных агрегатных состояний вещества представлены на Рис. 43.

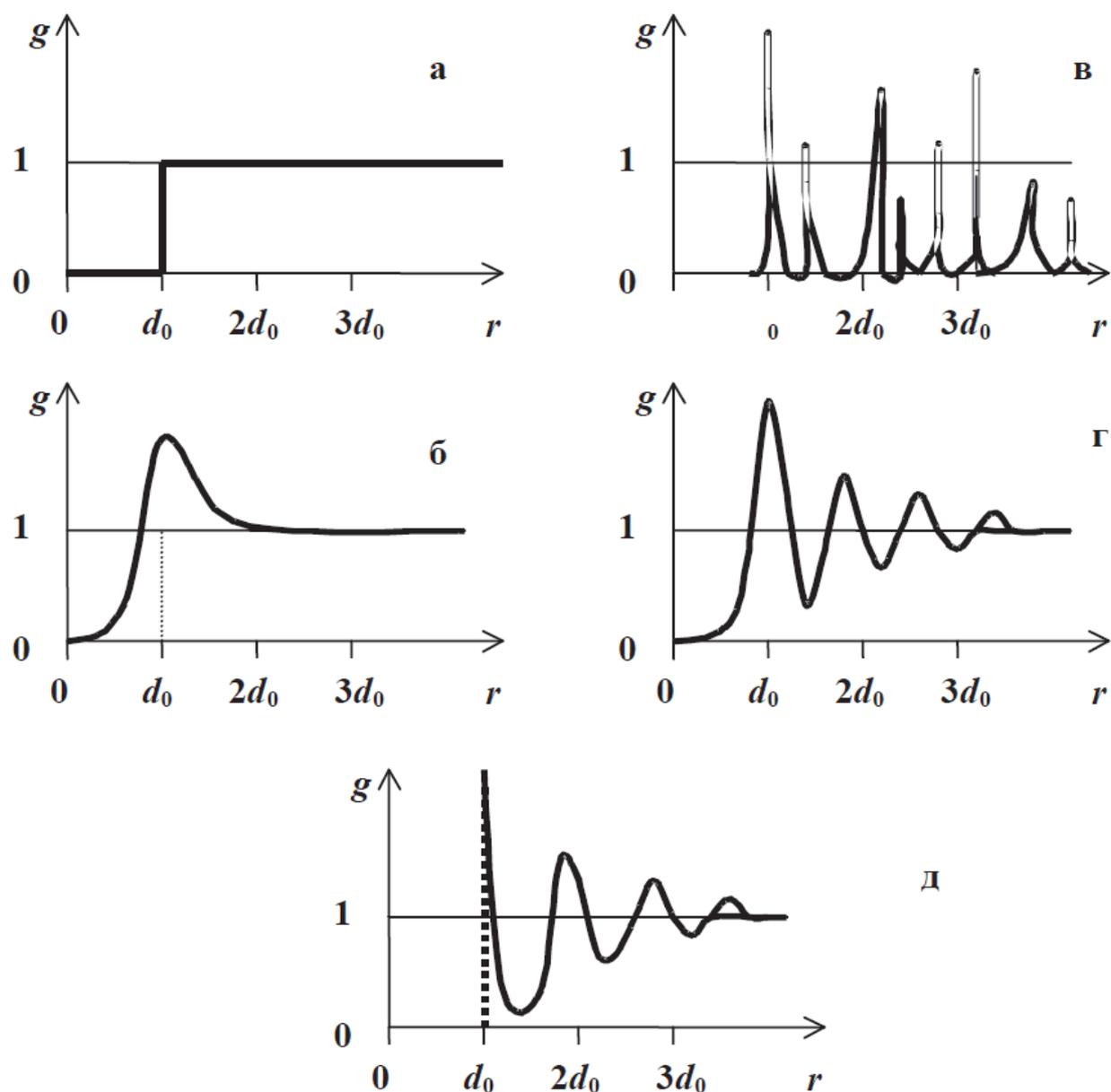


Рис. 43. Вероятностные функции радиального распределения атомов в различных объектах: а – разреженный газ; б – газ высокой плотности; в – кристалл; г – жидкость; д – модель жидкости жестких сфер

В разреженном (идеальном) газе нахождение молекул на всех расстояниях, превышающих линейный размер молекулы, равновероятно (кривая а). В достаточно сильно сжатом газе повышается вероятность взаимодействия частиц при столкновениях (кривая б). В идеальном кристалле, в отличие от газа, спектр межатомных расстояний является дискретным в силу упорядоченного расположения атомов в узлах кристаллической решетки (кривая в). В реальном кристалле, содержащем дефекты строения, и с учетом тепловых колебаний атомов относительно положений равновесия дискретные максимумы ФРРА заметно уширяются. При температурах, близких к точке плавления кристалла, сливаясь, они образуют практически непрерывный спектр.

Вид $g(r)$ жидкости (кривая г) указывает на интенсивное тепловое движение частиц, непрерывную смену соседей, возможность в жидкости любых межчастичных расстояний в пределах занимаемого ею объема (кривая не имеет разрывов). Убывание высоты максимумов с удалением от центрального атома, помещенного в начале координат, свидетельствует об ослаблении корреляции между частицами на больших расстояниях. Из графика видно, что закономерность в распределении частиц в жидкости наблюдается лишь в области нескольких межатомных расстояний. Поэтому говорят, что в жидкости имеет место только ближний порядок в расположении частиц (атомов, ионов, молекул). С повышением температуры высота всех максимумов ФРРА жидкости снижается, а их ширина растет. Возрастает и асимметрия первого пика. Это связано с увеличением среднего расстояния между атомами, хотя наиболее вероятное кратчайшее расстояние изменяется мало. Отличные от нуля значения $g(r)$ при $r < d_0$ указывают на присутствие межчастичного взаимодействия.

ФРРА, рассчитанная для модели жестких сфер (кривая д), имеет много общего с кривыми реальных металлических жидкостей за исключением начального участка, иллюстрирующего заложенное в данную модель отсутствие взаимодействия между жесткими недеформируемыми сферическими частицами.

Находят функции радиального распределения атомов в жидкостях экспериментально, с помощью дифракционных методов исследования структуры вещества.

Строение вещества в растворах

С учетом соображений, высказанных в начале главы, под структурой раствора (его химической организацией) мы понимаем статистическую упорядоченность сложной равновесной системы растворитель – растворенное вещество – продукты их взаимодействия в элементарном объеме при заданных условиях, характеризующуюся определенными ближним и дальним окружением относительно выбранных частиц раствора разной природы, типом внутри- и межчастичных взаимодействий, степенью их связанности.

Структуру раствора описывают, исходя из различных концепций. В основе одной лежит *идея о доминирующем влиянии структур компонентов раствора*. В этом случае выделяется несколько областей, где структура раствора определяется либо структурой чистых компонентов, либо структурой их смеси. В основе другой лежат *модельные представления о строении сольватированной частицы (иона) в растворе*. Наиболее существенным здесь является признание сольватных образований в качестве первой структурной оставляющей в растворе. Оба из указанных подходов являются приближенными, поскольку система не рассматривается как единая, состоящая из взаимодействующих частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Вместе с тем использование их плодотворно и позволяет решать многие вопросы теории растворов. Первую концепцию целесообразно использовать для растворов неэлектролитов, вторую – для растворов электролитов.

Строение и структура растворов, а также их свойства зависят в основном от природы растворителя и растворенного вещества, его концентрации, температуры, давления, добавок неэлектролита и некоторых других.

Указанный круг вопросов является чрезвычайно широким. В связи с чем мы остановимся только на тех, которые непосредственно связаны с темой данной книги. Обычно при изучении свойств растворов, в том числе строения и структуры, их подразделяют на две большие группы: растворы неэлектролитов и растворы электролитов.

Растворы неэлектролитов. Из растворов неэлектролитов в первую очередь нас интересуют те из них, которые относятся к числу смешанных растворителей. В этом случае, неэлектролит в свободном состоянии представляет собой жидкий растворитель. Наиболее изученными из смешанных растворителей оказались водные растворы органических веществ и, прежде всего, водные растворы одно- и многоатомных спиртов.

Литературные данные показывают, что структура спирто-водных растворов существенно зависит от концентрации спирта, его природы, добавок неэлектролита и электролита, температуры и некоторых других факторов.

Концентрационные зависимости свойств водных растворов одноатомных спиртов позволяют выделить в них, по крайней мере, три области структур: воды, смешанные водно-спиртовые и спирта. В области высоких концентраций воды и спирта преобладают соответственно: структура воды с включенными в нее молекулами спирта и структура спирта с включенными в нее молекулами воды. В области средних концентраций водных растворов одноатомных спиртов происходит, по-видимому, непрерывный переход структуры, характерной для воды, к структуре спирта, которые находятся между собой в динамическом равновесии.

Молекулы воды легко внедряются в структуру спирта, а это сохраняет неизменность последней в довольно широком диапазоне концентраций. В данной области на диаграммах состав – свойство наблюдаются, как правило, плавные зависимости. Водородные связи между молекулами спирта здесь не нарушены, что обусловлено большой энергией водородной связи для спиртов и выравниванием их числа на одну молекулу воды и спирта.

Наличие трех областей связывают с эффектом внедрения молекул спирта в пустоты структуры воды, разрушением тетраэдрической структуры последней и образованием смешанных ассоциатов.

Попадание молекул спирта в пустоты локальных молекулярных образований или между ними вызывают либо стабилизацию локальных образований, либо их перестройку в направлении упрочнения структуры воды. Это явление сопровождается уменьшением коэффициента самодиффузии, диэлектрической релаксации молекул воды, появлением экстремумов на диаграммах состав – свойство (тепловые эффекты смешения, растворимость и др.). Особенно легко внедряются молекулы метанола, которые, будучи небольшими по размеру, попадая в пустоты локальных молекулярных образований, по-видимому, сохраняют пространственное расположение их молекул. Более крупные молекулы (этанол и др.) приводят к перестройке пространственного расположения молекул локальных образований и к их стабилизации в новом окружении. Причем гидрофильные группы спиртов могут замещать молекулы воды в локальных образованиях. Гидрофобный алкильный радикал может стабилизировать структуру воды не только за счет уменьшения трансляционного движения молекул воды, но и за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Вместе с тем увеличение размеров алкильного радикала сопровождается более существенными перестройками локальных молекулярных образований (разрушение существующих и образование новых), что отражает увеличение разрушающего воздействия мо-

лекул спирта на структуру воды при переходе от метанола к этанолу, пропанолу и бутанолу.

В водных растворах одноатомных спиртов их молекулы, находящиеся в составе локальных молекулярных образований могут быть связаны с молекулами воды или спирта водородной связью или гидрофобизованы. Гидрофобизация связана не только с трудностями образования направленных связей, но и с различной их геометрической ориентацией в пространстве (линейные водородные связи у спиртов по сравнению с тетраэдрическими у воды).

Существует два механизма попадания добавок неэлектролитов в пустоты структуры воды: внедрения и внедрения-замещения. Первый может быть назван гидрофобным, второй – гидрофильным. Существенным являются также представления о максимальной стабилизации структуры воды добавками неэлектролита.

Область составов растворов, в которой в основном сохраняется структура воды, устанавливается экспериментальными методами. Вместе с тем можно с уверенностью полагать, что структура воды сохраняется, по крайней мере, до концентрации спирта, отвечающей максимальной стабилизации структуры воды.

Следует отметить, что попытки объяснения экстремальных свойств на кривых зависимостей состав – свойство образованием химических соединений определенного состава не увенчались успехом, поскольку положение экстремума (относительно оси концентраций) зависит не только от природы добавляемого неэлектролита, но и от его концентрации, температуры, введения третьего компонента и т.п. Тем не менее, удалось выделить и изучить ряд гидратов одноатомных спиртов. В водных растворах одноатомных спиртов мы имеем дело с химическими соединениями переменного состава. Адекватным для них является описание на основе структурных представлений.

В области средних концентраций, где реализуются спиртоводные структуры, трехмерная структура жидкой воды переходит в одно- и двумерную структуру спирта.

Область составов водных растворов одноатомных спиртов, в которой в основном сохраняется структура спирта достаточно большая. Это, вероятно, связано с малыми размерами молекулы воды и способностью их образовывать водородные связи. Отметим, что водородная связь вода-спирт прочнее по сравнению с водородной связью вода-вода или спирт-спирт.

Границы раздела составов водных растворов одноатомных спиртов с различными структурами существенно зависят от природы спиртов, температуры, добавок электролита и т.д. В простейшем случае увеличение размеров молекул спирта и повышение температуры приводит к ограничению областей существования чистых структур (воды и спирта). Однако это воздействие может осложняться сменой механизмов внедрения и внедрения – замещения, а также структурными перестройками при попадании молекул спирта в локальные молекулярные образования раствора заданного состава. Следует отметить, что действие температуры наиболее эффективно в области малых добавок спиртов и при ее понижении.

Влияние добавок электролитов к водным растворам одноатомных спиртов является довольно сложным и будет обсуждено специально. Зависимость структуры в водных растворах одноатомных спиртов от различных факторов аналогична таковой для индивидуальных растворителей.

Растворы электролитов. Строение, структура и свойства растворов электролитов в воде, неводных и смешанных растворителях во многом зависит от взаимодействия ионов с молекулами растворителя раствора, т.е. от *сольватации*. Процесс сольватации можно представить уравнением



где R – символ молекулы растворителя; m и k – числа молекул растворителя, изменяющих свои свойства при сольватации иона.

Ион $M_{\text{сольв}}^z$ в общем случае можно представить как

$$M_{\text{сольв}}^z = \left\{ \left[M_I \left| \left(R_n^{z_1} \right) \right]_{II} \left| \left(R_{p+i}^{z_2} \right) \right]_{III} \right\}, \text{ а } z_1 + z_2 = z, \quad (8.10)$$

где n – число молекул растворителя, находящихся в непосредственном контакте с ионом; $(p+i)$ – число молекул растворителя в объеме, которые изменяют свои свойства при сольватации ионов; различие между ними наблюдается тогда, когда ион $\left[M(R)_n^{z_1} \right]$ ведет себя как единое целое; I–I, II–II, III–III – границы раздела между ионом в растворе и растворителем.

Реальная форма иона в растворе может быть представлена как одна из тех, которые соответствуют указанным границам раздела.

Соотношение между числами молекул растворителя и вида сольватации в зависимости от границ раздела представлены в Таблице 11.

Таблица 11

Соотношение между числами молекул растворителя и вид сольватации в зависимости от границ раздела

Граница раз-дела	Соотношение между k, m, n, p и t	Вид сольватации (гидратации)
I–I	$k = m$	Сольватация (гидратация) по Самойлову, или кинетическая сольватация
II–II	$k = m - n$	Деление сольватации (гидратации) на ближнюю и дальнюю
III–III	$k = m - n - (p + t)$	Общепринятая (термодинамическая) сольватация (гидратация)

Исследования водных растворов рентгенографическими, оптическими, электрохимическими, термодинамическими и другими методами показывают, что гидратация ионов сопровождается нарушениями упорядоченности структуры воды. Многочисленными экспериментальными данными установлено, что ионы в этом случае по своему действию на молекулы воды в растворе распадаются на две группы. К первой группе относятся, как правило, крупные однозарядные одно- и многоатомные ионы (K^+ , Cs^+ , Bg^- , I^- , ReO_4^{4-} , IO_4^- и др.), для которых эффекты разупорядочения структуры воды являются преобладающими. Ко второй группе относятся многозарядные и небольшие однозарядные одно- и многоатомные ионы (Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и др.), для которых преобладающими являются эффекты упорядочения структуры воды. Некоторые ионы оказываются очень близкими к границе раздела между этими группами.

Поведение ионов первой группы является необычным, и они характеризуются отрицательной гидратацией.

На основании исследования рассеяния рентгеновских лучей, инфракрасных спектров, спектров комбинационного рассеяния и некоторых других были установлены два правила: «ионы действуют так же, как температура» и «ионы действуют так же, как давление». Причем ионы первой группы вызывают такие же нарушения упорядоченной структуры воды, что и повышение температуры, ионы второй группы вызывают обратный эффект. При образовании структуры раствора существенны индивидуальные особенности ионов.

Структуру раствора описывают, используя различные представления. Одно из них базируется на модельных представлениях о строении сольватированного иона в растворе

по уравнению (8.10). Другое – на основе представлений о доминирующем значении структур компонентов раствора. Указанные подходы не являются взаимоисключающими, а дополняют друг друга.

Первые порции электролита оказывают наибольшее воздействие на структуру растворителя – вокруг ионов формируется структура раствора, определяемая строением сольватированного иона и структурой растворителя. Добавление электролита приводит к последовательному исчезновению структуры чистого растворителя, дальней и частично ближней сольватации. Исчезновение структуры чистого растворителя происходит при концентрациях электролита, отвечающих *границе дальней сольватации* (ГДС) или границе раздела III-III (см. Таблица 11).

Таким образом, ГДС отвечает такой концентрации электролита в растворе, при которой все молекулы растворителя входят в состав сольвата (образуют его ближнее и дальнее окружение). Это понятие было введено при объяснении результатов термодимических исследований в области разбавленных растворов.

Дальнейшее добавление электролита способствует постепенному исчезновению молекул растворителя в области дальней сольватации. Они участвуют в формировании сольватного окружения вновь появляющихся в растворе ионов. Этот процесс протекает до *границы полной сольватации* (ГПС). При достижении ее все молекулы растворителя находятся в ближайшем окружении ионов. Это состояние характеризуется границей раздела II-II (см. Таблицу 11).

Следовательно, ГПС соответствует такой концентрации электролита, когда ионы имеют только ближнее окружение. Концентрация электролита, отвечающая ГПС, определяется суммой координационных чисел катионов и анионов. Для каждого иона в этом случае в формуле (8.10) $m = n$, а молекулы растворителя R_{p+i} в области дальней сольватации и свободный растворитель R_k отсутствуют. Последующее увеличение концентрации электролита из-за конкуренции ионов за растворитель приводит к тому, что все молекулы растворителя координируются вокруг катионов (в этом случае их сольватация энергетически более выгодна, чем сольватация анионов).

Граница неполной сольватации (ГНС) отвечает границам раздела I-I для анионов и II-II для катионов (см. Таблицу 11). Другими словами ГНС отвечает такой концентрации электролита, при которой один из ионов (катион) имеет ближнее окружение из молекул растворителя, а другой (анион) его не имеет при отсутствии молекул дальнего окружения и свободного растворителя. Дополнительное увеличение концентраций электролита приводит либо к выпадению кристаллосольватов, либо к исчезновению области ближней сольватации для катиона. Следует отметить, что при концентрациях электролита от ГДС до ГПС и особенно ближе к последней, структура растворителя в области ближней сольватации может существенно меняться. Физическая возможность этого связана с тем, что структура растворителя в области ближней сольватации в разбавленных растворах определяется конкурирующим воздействием на эти молекулы растворителя иона и молекул растворителя дальнего окружения. В области концентраций, близких к ГПС, определяющим является воздействие иона, а это приводит к зависимости координационного числа от концентрации электролита. Отметим, что в реальных системах, т.е. для стехиометрической смеси ионов, из-за влияния ионов на структуру растворителя в области сольватации противоположно заряженного иона, различия их свойств, влияние концентрации электролита на структуру раствора усложняется. Указанные концентрационные границы могут быть размыты. Кроме того, возможно введение других границ, аналогичных ГДС и ГПС.

Строение растворов, и, в частности, его структура, существенно зависит от температуры. Поэтому существует понятие «*структурной температуры*», равной той, до которой необходимо нагреть растворитель, чтобы достигнуть такого нарушения структуры,

какое наблюдается в данном растворе. Ионы с положительной гидратацией понижают структурную температуру воды, а с отрицательной увеличивают.

В свою очередь, изменение температуры влияет на отнесение ионов к ионам с положительной или отрицательной сольватацией (гидратацией). Причем при определенной температуре («предельная температура») упрочняющее и разрушающее действие ионов на структуру растворителя становится одинаковым. Таким образом, изменением температуры можно влиять на строение растворов, а результаты его использовать для практических целей.

На структуру водных растворов электролитов определенное влияние оказывает и давление. По аналогии со структурной температурой воды для них вводится понятие о «структурном давлении» ионного раствора. Структурное давление определяется внешним давлением; при этих давлениях величины потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды в чистой воде и ближайших к ионам, одинаковы и, соответственно, одинаковы частоты трансляционных скачков. По своему действию ионы с положительной гидратацией повышают структурное давление раствора, а с отрицательной – понижают. При таком подходе изменение структурного давления раствора действует в направлении, обратном структурной температуре. Рост внешнего давления также приводит к разрушению структуры воды и, следовательно, к уменьшению разрушающего действия ионов.

При определенных давлениях наблюдается изменение гидратируемости ионов.

Структура водных растворов электролитов в значительной степени зависит от добавок неэлектролита.

Среди структурных характеристик электролитных растворов особое место занимает координация в области ближней и дальней сольватации ионов. Для выяснения этого вопроса в последние годы эффективно используют самые разнообразные методы исследования, например: рентгенографию; ИК-спектроскопию; ЯМР-спектроскопию; гравиметрию; физико-химический анализ с использованием модельных представлений, и многие другие. При этом для катионов с конфигурацией атомов благородных газов установлена независимость координационных чисел от природы растворителя, температуры и концентрации раствора. Эти результаты подтверждают идею о доминирующем вкладе координационно-ковалентных взаимодействий при координации ионов в области ближней сольватации.

Предполагается, что пространственная конфигурация ближнего окружения ионов M^+ близка к структуре правильного полиэдра – тетраэдра, октаэдра или куба для ионов с координационными числами 4, 6 и 8. Однако, например, что при координационном числе катиона, равном 6, для иона K^+ в водных растворах KNO_3 , KCl , KI координация его ближнего окружения вытянутая ромбическая, низкая и вытянутая квадратная бипирамидальная. Характер асимметрии конфигурации ближнего окружения здесь зависит от природы аниона. Подобные отклонения характерны и для многозарядных ионов. Возможно также изменение модели ближнего окружения с концентрацией, температурой для водных и неводных растворов.

Для анионов координационные числа в различных растворителях равны 7-9. Можно считать, что в водных растворах четыре молекулы растворителя взаимодействуют с анионом по типу Н-связей и образуют конфигурацию тетраэдра. Остальные молекулы растворителя располагаются на гранях тетраэдра и удерживаются Н-связями с молекулами воды, образующими тетраэдр. Например, образование Н-связи галоген-иона с молекулами ацетона и ацетонитрила показано методом ИК-спектроскопии. Различный характер сольватации катионов и анионов в области ближнего окружения в смесях вода-метанол обнаружен на основе данных о зависимости энтропии ионов в растворе от состава смешанного растворителя.

Различными методами определены координационные числа ионов в отдельных областях дальней сольватации. Для I-I-электролитов эти числа в первой области дальней сольватации не превышают 30. Для различных областей дальней сольватации ионов M (III) фиксируются числа 30, 60, 90.

На сольватацию ионов существенное влияние оказывает характер межмолекулярных взаимодействий. В случае дипольных апротонных молекул даже сильные возмущения за счет ион-молекулярных взаимодействий локализуются только в ближнем окружении, в то время как в случае гидроксилсодержащих соединений они распространяются на дальнейшее окружение по цепочке межмолекулярных водородных связей. Следствием этого является то, что числа дальней сольватации в метаноле и муравьиной кислоте (цепочечная ассоциация) больше, чем в этаноле и бутаноле, уксусной кислоте (наличие кольцевых димеров).

При исследовании строения и структуры растворов электролитов важное значение имеют меж- и многочастичные взаимодействия ионов и молекул растворителя. Однако строгое описание их либо затруднительно, либо невозможно.

Растворитель при сольватации атомно-молекулярных частиц выполняет двойственную функцию – химического реагента (молекулы растворителя ближнего и частично дальнего окружения) и среды (молекулы растворителя дальнего окружения). Ближняя сольватация частиц теснейшим образом связана с комплексообразованием, хотя эти понятия полностью не перекрываются. Сходство их проявляется в наличии определенной координации, близкой природе межчастичных взаимодействий. Различие – в степени взаимодействия, роли сольватации комплекса и ассоциата, влиянии противоионов, молекул дальнего окружения, добавок, внешних факторов.

При выяснении роли растворителя в сольватационных процессах весьма плодотворными оказываются термодинамические подходы. Наиболее общим методом является сравнительная характеристика реакции, протекающей соответственно в растворе и газовой фазе (в двух разных растворителях, один из которых принят за стандартный). Разница в количественных характеристиках жидко- и газофазной реакций (жидкофазной в разных растворителях), так называемый *сольватационный эффект*, характеризует различие между ними. Например, разница тепловых эффектов жидко- и газофазной реакций (сольватотеплотный эффект) равна алгебраической сумме тепловых эффектов сольватации исходных реагентов и продуктов реакции ($\Delta \sum H_{\text{сольв}}$). Аналогичным путем можно определить *сольватотермодинамические*, *сольватокинетические*, *сольваптооптические* и другие эффекты.

К числу термодинамических подходов оценки роли растворителя путем сопоставления относится использование таких параметров, как донорно-акцепторные числа, полярности растворителя и т.п.

В заключение отметим, что большим достоинством термодинамических методов является выявление роли растворителя с учетом как энергетического, так и энтропийного факторов.

Ассоциаты

Ассоциаты – это неустойчивые группы (димеры, тримеры), в которых молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми, диполь-дипольными и другими силами, взаимодействиями с переносом заряда, включая водородную связь.

Поскольку, как было отмечено ранее, строение жидкостей определяются короткодействующими химическими силами, то и корреляция, то есть взаимосвязь положений молекул, также должна зависеть, в основном, от короткодействующих сил химического типа. Эти силы определяют вероятные положения молекул первой координационной сферы. От этих сил зависят вероятные положения молекул второй координационной сферы

по отношению к молекулам сферы и так далее. Таким образом, корреляция есть статистическое описание ассоциации и комплексообразования. Функции распределения положений частиц, описывающие корреляцию молекул или атомов, имеют статистическую природу. Связь между функциями распределения и межмолекулярными взаимодействиями, а также строением ассоциатов и комплексов сложна и неоднозначна. Известен ряд приближенных аналитических выражений этой связи, которые, как правило, основаны на предположении, что молекулы представляют собой шарики. Потенциал взаимодействия молекул обычно подбирается с помощью эмпирических соотношений, например, уравнения Леннарда – Джонса. Этот подход получил наибольшее распространение при описании строения одноатомных жидкостей, таких, как жидкий аргон.

Наибольший интерес представляют те сведения о функциях распределения, которые могут быть получены на основе анализа экспериментальных данных, то есть независимо от модели системы. Основным источником такой информации для жидкостей служат рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов. Каждый из этих методов позволяет получить сведения о радиальной функции распределения $g(r)$.

К сожалению, $g(r)$ малочувствительна даже к существенным изменениям не только дальнедействующей, но и близкодействующей части потенциометрической энергии межмолекулярных сил.

Метод функций распределения в настоящее время не дает возможности исследовать механизмы быстрых процессов, протекающих в жидких фазах. Наиболее перспективен в этом отношении способ описания структуры жидкостей с помощью понятий об ассоциатах и комплексах.

Каждую жидкую фазу можно считать гигантской макромолекулой. В таких огромных макромолекулах встречаются однотипные, малые фрагменты, содержащие небольшое число атомных ядер, взаимное расположение которых более или менее фиксировано. Эти фрагменты – упорядоченные образования, возникающие в результате химического взаимодействия между частицами, называются молекулами, их ассоциатами и комплексами. Ассоциаты и комплексы – однотипные образования и различаются только своим составом. Ассоциатами называются такие упорядоченные образования, которые состоят из одинаковых молекул (мономерных звеньев). Таков ассоциат $(\text{H}_2\text{O})_p$, в котором имеется p молекул воды, ассоциат метилового спирта $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ и так далее. Комплексы отличаются от ассоциатов тем, что состоят из разнородных молекул.

Для характеристики ассоциатов необходимо знать их состав, структуру, а также энергии химических связей между частицами (молекулами, атомами, ионами), образующими ассоциат. Когда состав и структура ассоциатов установлена, нужно найти их концентрации. Как правило, в чистых жидкостях имеется множество различных ассоциатов, а в растворах кроме ассоциатов присутствует очень много разнообразных комплексов. Полное описание всех видов и форм ассоциатов, которые могут быть в какой – либо жидкой фазе, не может быть достигнуто ни одним из современных методов исследования или их сочетанием. Но можно определить основные, типические ассоциаты, наиболее часто встречающиеся в данной жидкости, и поэтому в первом приближении, характеризующие ее строение. Такая характеристика будет приближенной. Положительная сторона ее состоит в наглядности, возможности проверки несколькими независимыми методами, а, главное, в способности предсказывать свойства жидких фаз и изучать молекулярные механизмы тех процессов, которые протекают в жидкостях. Рассмотрим пример – описание структуры жидких одноатомных алканолов ROH.

Молекулы жидких алканолов могут образовывать друг с другом связи вида: $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\dots\text{C}$. Ограничимся характеристикой тех ассоциатов, которые возникают за счет более прочных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$.

Атом кислорода в молекуле $R\text{OH}$ имеет две не поделенные пары электронов и может принимать участие не более чем в двух связях $O-H\cdots O$. В результате могут образовываться цепочечные и кольцевые ассоциаты, разветвленные и неразветвленные. Приведем примеры.

Цепочечные неразветвленные ассоциаты.

В неразветвленных цепочечных ассоциатах $(ROH)_p$ каждый атом кислорода участвует только в одной $H-O$ связи. Цепочка может состоять из 2, 3, 4, ..., p молекул ROH . Число p в принципе не ограничено. Ассоциаты могут иметь различные конформации за счет «внутреннего вращения» вокруг связей $O-H\cdots O$. Переход от одной конформации к другой в ходе теплового движения молекул в данном случае происходит, как правило, с разрывом $H-O$ связей, следовательно, не так, как в полиэтилене и других полимерах, образованных за счет сильных химических связей. Но итог одинаков – наряду с трансконформацией ассоциата существует множество свернутых конформаций.

Цепочечные разветвленные ассоциаты алканолов $(ROH)_p$

Присутствие второй, не поделенной пары электронов у атомов кислорода в спиртах, может приводить к возникновению разветвленных ассоциатов. Эти ассоциаты имеют большее число свободных концевых групп OH , равное числу ответвлений в цепочке. Те кислородные атомы, которые одновременно участвуют в двух водородных связях, что и приводит к разветвлению цепочки, сохраняют способность выполнять «шарнирные скачки», сопровождающиеся изменением ориентации соответствующей группы OR . Но в отличие от неразветвленных участков здесь «шарнирный переход» требует одновременного разрыва двух $H-O$ связей и после восстановления одной из них сопровождается исчезновением разветвления. Такие переходы приводят к частичному распаду разветвленного ассоциата и потому не входят в группу конформационных превращений.

Кольцевые ассоциаты могут быть *неразветвленными* и *разветвленными*. Неразветвленные кольцевые ассоциаты $(ROH)_p$ не имеют свободных гидроксильных групп. Разветвленные кольцевые ассоциаты при большом числе ответвлений от кольца могут образовывать кустовые ассоциаты.

В любом жидком одноатомном алканоле могут присутствовать все перечисленные ассоциаты, возникающие за счет связей $O-H\cdots O$. Кроме того, существует множество менее устойчивых ассоциатов, образованных с помощью связей $C-H\cdots O$ и $C-H\cdots C$.

Наиболее доступны исследованию ассоциаты, удовлетворяющие следующим условиям. Связи, благодаря которым они возникают, более прочны, чем все другие типы связей между молекулами, возможные в данной жидкой фазе. Так, в спиртах связи $O-H\cdots O$ значительно прочнее, чем связи $C-H\cdots O$ и $C-H\cdots C$. Присутствие более слабых связей на фоне относительно сильных связей обычно остается незамеченным.

Исследование ассоциатов существенно облегчается, если их строение простое, а другие структуры за счет тех же связей отсутствуют или же играют второстепенную роль. В нормальных одноатомных алканолах ROH основной тип ассоциатов – неразветвленные цепочки. Другие типы ассоциатов за счет связей $O-H\cdots O$ могут быть, но их концентрация мала, их влиянием на свойства алканолов при современной точности эксперимента можно пренебречь.

Принципиальные трудности возникают, когда речь идет об ассоциатах, представляющих собой двух или трехмерные сетки, похожие на те, которые наблюдаются в стеклах. Само понятие об ассоциатах как фрагментах макромолекул в этом случае теряет смысл, потому что пространственная сетка, в сущности, не имеет границ. Выделение в пространственной сетке отдельных фрагментов и описание их как относительно независимых конструкций представляет собой более грубое приближение, чем в тех случаях, когда можно отвлечься от существования сетчатых структур.

В любой жидкой фазе пространственные сетки молекул существуют всегда. Каждый образец жидкости – гигантская макромолекула. Речь идет о возможности приближенного подразделения пространственных структур на относительно независимые простые фрагменты. Наконец, изучение ассоциатов становится на много более сложным, если молекулы могут образовывать друг с другом несколько одинаковых связей, например С–Н...С, приобретая при этом разные взаимные ориентации. Если вероятность возникновения димеров, тримеров и так далее со многими различными взаимными ориентациями мономерных звеньев приблизительно одинакова, то подобные ассоциаты для большинства современных методов исследования выглядят как хаотические, бесструктурные, неупорядоченные, неассоциированные системы. Именно эта особенность объясняет то, что ассоциация четыреххлористого углерода, алканов и некоторых других жидкостей до недавних пор не обнаруживалась.

Строение вещества в расплаве

Расплавы – это жидкости при температурах, относительно далеких от критической точки, т.е. близких к температуре плавления. Природа расплавов определяется в основном типом химической связи. Различают металлические расплавы, ионные, полупроводниковые с ковалентными связями между атомами, органические расплавы с ван-дер-ваальсовыми связями, высокополимерные расплавы и др. По типу химических соединений говорят о солевых расплавах, оксидных, оксидно-силикатных (шлаковых) и др. Особыми свойствами обладают эвтектические расплавы.

Для расплавов, как и для жидкости вообще, характерно наличие в структуре ближнего порядка при отсутствии обязательного для кристаллов дальнего порядка. Но в отличие от обычных жидкостей структура расплавов содержит кристаллоподобные группировки – ассоциации, микрокристаллиты с различной продолжительностью жизни, строение которых большей частью связано со строением кристаллической фазы. В расплавах присутствуют специфические образования – поры, икосаэдрические частицы.

При плавлении может существенно изменяться тип химической связи или, точнее, соотношение между вкладом разных типов связи. Так, многие полупроводники при плавлении образуют расплавы с металлической проводимостью. Некоторые галогениды, например GaCl₃, в кристаллическом состоянии имеющие ионную проводимость, дают расплав, состоящий в основном из молекул (Ga₂Cl₆), в результате чего электрическая проводимость резко падает. Изменение типа связи иногда наблюдается и при изменении температуры расплава. Например, у Te вблизи температуры плавления (142°C) наблюдаются цепочечные молекулы, но уже при 152°C он имеет металлический характер.

Такие характеристики расплавов, как среднее координационное число и межатомные расстояния, могут сильно отличаться от характеристик исходных кристаллических фаз. Так, при плавлении большинства металлов к. ч. уменьшается (вследствие увеличения числа вакансий и дырок) на 10–15%, тогда как кратчайшие межатомные расстояния не меняются. У полупроводников (Si, Ge) к. ч. при плавлении увеличивается в 1,5 раза (вследствие заполнения пустот и усиления трансляционного движения), увеличиваются и межатомные расстояния. При плавлении солей уменьшаются и к. ч., и межатомные расстояния.

Для многокомпонентных расплавов характерны неравновесные, метастабильные состояния, генетически связанные со структурой исходных твердых фаз. Часто наблюдается сильный гистерезис свойств при изменении температуры, а также зависимость строения и свойств расплавов от температуры и продолжительности выдержки, скорости изменения температуры, материала контейнера, содержания примесей.

Расплавы часто имеют сложный состав. Так, ионные расплавы (расплавы солей, галогенидов металлов, щелочей, оксидов, халькогенидов, шлаковые расплавы) в различных

соотношениях содержат как простые и комплексные ионы разного знака, так и недиссоциированные и полимерные молекулы, а также свободные объемы (дырки, дислокации). В силикатных (шлаковых) расплавах могут одновременно присутствовать как изолированные кремнекислородные тетраэдры, так и состоящие из них цепи, кольца, сетки и каркасы. В ионных расплавах возможны разнообразные химические реакции – окислительно-восстановительные, комплексообразование, сольватация и др.

Такая сложная картина вида частиц и природы связи не позволяет предложить однозначную модель структуры расплавов. В частности, для описания, например, шлаковых расплавов находят применение различные, часто взаимно исключаящие модели, многие из которых отвечают представлениям о растворах. Используются как ионные, так и молекулярные представления, теория регулярных растворов и теория совершенных ионных растворов, модель ассоциированных растворов, полимерная модель и др. Ни одна из моделей не учитывает всех видов компонентов расплавов и их возможных взаимодействий. Но модели позволяют интерпретировать те или иные свойства расплавов, в некоторых случаях позволяют их рассчитать.

В металлургии расплавы являются как промежуточными и побочными продуктами (шлаки – силикатно-оксидные расплавы, штейны – сульфидные расплавы, шпейзы – арсенидные), так и конечными (металлические расплавы). Расплавы используют как электролиты для получения и рафинирования металлов, нанесения покрытий. В виде расплавов получают большинство сплавов. Из простых и сложных расплавов выращивают монокристаллы, эпитаксиальные пленки. Металлические, оксидные и солевые расплавы используют как катализаторы. Солевые расплавы применяют в отжиговых и закалочных ваннах, высокотемпературных топливных элементах, как теплоносители, флюсы при пайке и сварке металлов, как реакционные среды в неорганическом и органическом синтезе, как поглотители, экстрагенты и т.д. Из соответствующих расплавов получают силикатные, фторидные и др. специальные стекла, а также аморфные металлы.

Электропроводность расплавов и растворов ионных веществ

Электропроводность растворов электролитов обусловлена наличием в них подвижных анионов и катионов, движение которых под воздействием внешнего электрического поля приобретает упорядоченный характер. Удельная электропроводность растворов электролитов зависит от общего числа ионов в единице их объема, а значит и от концентрации самого электролита (Таблица 12) и его степени диссоциации (если электролит слабый).

Таблица 12

Удельная электропроводность растворов некоторых электролитов в зависимости от их концентрации при 291 К, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$

Концентрация раствора, %	KCl	NaOH	H ₂ SO ₄	NaCl
5	6,9	13,0	21,0	6,7
10	14,0	19,0	39,0	12,0
15	20,0	–	54,0	16,0

В разбавленных растворах сильных электролитов первоначальный рост электрической проводимости с повышением их концентрации обусловлен увеличением числа ионов. Однако в области концентрированных растворов одновременно с ростом количества ионов увеличиваются и силы электростатического притяжения между ними, интенсифицируется процесс образования ионных атмосфер (повышенных концентраций ионов противоположного знака в объеме, окружающем данный ион в растворе, вследствие действия

электрического поля, создаваемого этим ионом) и ассоциатов (ионных двойников, тройников и т.д.) и как следствие этого уменьшается скорость движения ионов во внешнем электрическом поле. Все эти факторы и приводят в конечном итоге к снижению электропроводности (Рис. 44).

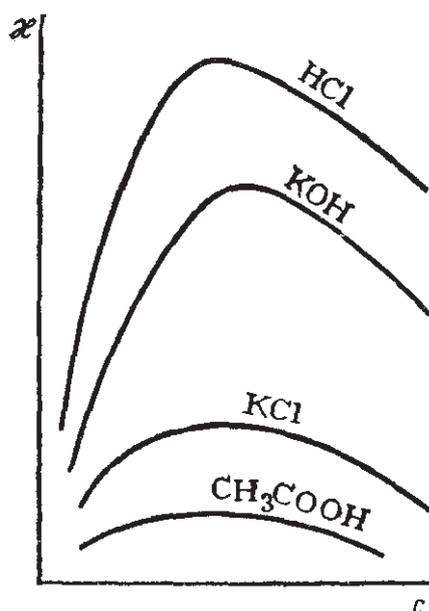


Рис. 44. Зависимость удельной электропроводности растворов от их концентрации

В растворах слабых электролитов (как разбавленных, так и концентрированных) силы электростатического взаимодействия между ионами являются незначительными из-за малой концентрации последних и большого расстояния между ними. Поэтому они не оказывают существенного влияния на электропроводность. Но при повышении концентрации вещества до определенных пределов происходит уменьшение степени диссоциации электролита и, соответственно, концентрации самих ионов.

Удельная электропроводность растворов электролитов (в отличие от металлов) возрастает с повышением температуры (Таблица 13). Причин, вызывающих данное явление может быть несколько.

Таблица 13

Зависимость удельной электропроводности 0,1 М раствора KCl от температуры

T, K	$\chi \cdot 10^{-1}, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$
273	7,13
283	9,32
293	10,66
303	14,10

Во-первых, это связано с увеличением скорости движения самих ионов из-за уменьшения вязкости среды; во-вторых, с возрастанием степени диссоциации слабых электролитов.

Опытным путем было установлено, что повышение температуры на 1° ведет к возрастанию проводимости раствора на 1,5–2,7% (в зависимости от его концентрации и вида содержащегося в нем электролита).

Удельная электропроводность растворов зависит также от индивидуальных свойств ионов: величины их заряда, радиуса, степени гидратации, скорости движения во внешнем электрическом поле.

В Таблице 14 приведены значения абсолютной скорости движения некоторых ионов к соответствующему электроду при приложенной разности потенциалов 1 В/м.

Таблица 14

Абсолютные скорости движения ионов (м/с) в воде при $T = 291$ К

Катионы	Скорость · 10 ⁻⁶ , м/с	Анионы	Скорость · 10 ⁻⁶ , м/с
H ⁺	32,7	OH ⁻	18,7
Li ⁺	3,5	Cl ⁻	6,85
Na ⁺	4,6	NO ₃ ⁻	6,40
K ⁺	6,75	Γ	6,95
NH ₄ ⁺	6,70	MnO ₄ ⁻	5,60

Как видно из Таблицы 14 скорости перемещения ионов при прохождении через раствор электрического тока достаточно малы, по сравнению со скоростями движения молекул в газообразных средах и электронов в металлических проводниках (различаются более чем в миллион раз). Соответственно и удельная электропроводность растворов примерно во столько же раз меньше по сравнению с металлическими проводниками.

Низкая подвижность ионов в водных растворах объясняется тем, что они окружены гидратными оболочками и при движении испытывают существенное сопротивление со стороны растворителя.

Значительно большей скоростью движения в водной среде по сравнению с другими ионами обладают ионы H⁺ и OH⁻. Это связано с тем, что механизм перемещения данных ионов отличается от механизма перемещения других ионов.

В водных растворах ион водорода находится в виде иона гидроксония H₃O⁺. В электрическом поле H⁺ переходит от иона гидроксония к ближайшей молекуле H₂O. Вновь образовавшийся ион H₃O⁺ передает свой протон следующей молекуле H₂O (Рис. 45, а). Аналогично перемещается протон от молекулы воды к гидроксид-иону (Рис. 45, б).

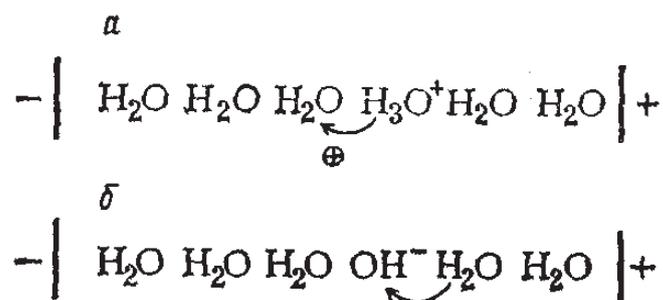


Рис. 45. Схема механизма электропроводимости ионов H⁺ (а) и OH⁻ (б)

В обоих случаях перенос электрического заряда осуществляется не за счет движения самих ионов, а в результате перескока протона от одной частицы к другой. Поскольку протон в молекуле воды связан прочнее чем в H₃O⁺, то скорость перемещения гидроксид-иона почти в 2 раза меньше чем катиона водорода. Такой способ перемещения ионов называется иначе «эстафетным».

Таким образом, на удельную электропроводность растворов оказывают влияние достаточно много самых различных факторов, рассмотренных нами выше. На основе ее

определения сложно сделать какие-то обобщающие выводы при сравнении свойств растворов разных веществ. В связи с этим ввели понятие об *эквивалентной электропроводности*.

Эквивалентной электропроводностью называется электрическая проводимость раствора электролита толщиной 1 м, находящегося между одинаковыми электродами с такой площадью, чтобы объем жидкости, заключенный между ними, содержал 1 моль химического эквивалента растворенного вещества.

Таким образом, если удельная электропроводность характеризует проводимость единичного объема раствора электролита (в системе СИ – 1 м^3), в котором содержание данного вещества может быть различным, то эквивалентная электропроводность характеризует электрическую проводимость раствора, содержащего один моль химического эквивалента растворенного вещества. Причем объем самого раствора может изменяться в широких пределах, вплоть до бесконечного при бесконечном разбавлении.

Общее же количество электролита, определяющее величину его эквивалентной электропроводности, остается одним и тем же при любой концентрации и в любом объеме раствора. Схема, объясняющая связь между удельной и эквивалентной электропроводностью вещества, представлена на Рис. 46.

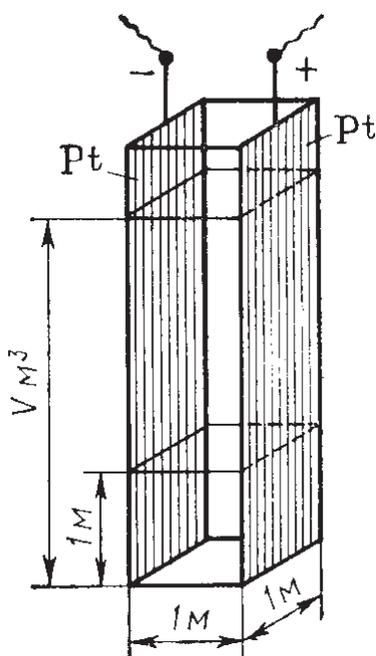


Рис. 46. Взаимосвязь удельной и эквивалентной электрическими проводимости

Эквивалентная электропроводность обозначается λ_V , причем индексом V внизу обычно показывают объем раствора (в м^3), в котором содержится 1 моль химического эквивалента электролита.

Эквивалентная электропроводность равна удельной электропроводности 1 м^3 раствора, умноженной на объем (V) этого же раствора (в м^3), содержащий 1 моль химического эквивалента электролита

$$\lambda_V = \chi V. \quad (8.11)$$

Учитывая, что $1/V = C$ (молярная концентрация эквивалента электролита в растворе, моль/ м^3)

$$\lambda_V = \chi / C. \quad (8.12)$$

Эквивалентная электропроводность измеряется в $\text{См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{м}^2$ или $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{м}^2$. В справочной литературе эквивалентную электропроводность часто приводят в единицах измерения $\text{См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$ или $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$. (При этом удельная электропроводность χ выражается в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ или $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, молярная концентрация эквивалента в $\text{моль}/\text{см}^3$).

Эквивалентная электропроводность зависит от тех же факторов, что и удельная.

Для сильных и слабых электролитов λ_V возрастает с уменьшением концентрации раствора, достигая максимального значения при достаточно большом разбавлении V (Рис. 47). Она называется иначе предельной электрической проводимостью и обозначается λ_∞ .

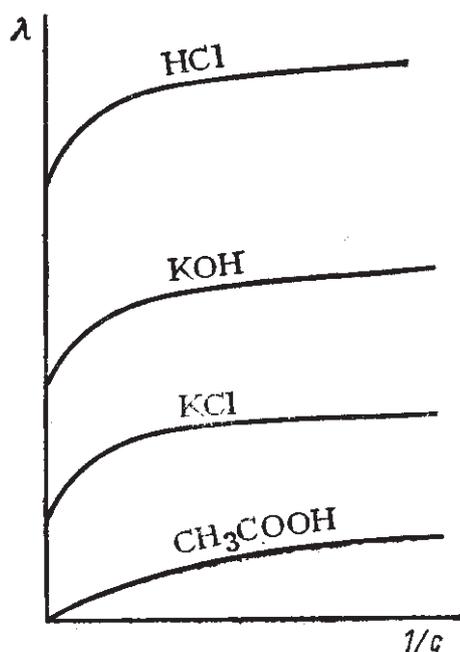


Рис. 47. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов электролитов от степени разбавления

В таких условиях в растворах сильных электролитов ионы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга, электростатические взаимодействия между ними отсутствуют, ионные атмосферы не образуются.

В растворах слабых электролитов степень диссоциации достигает своей максимальной величины, и все молекулы распадаются на ионы.

Таким образом λ_∞ в таких условиях зависит только от скорости движения ионов.

Кольрауш установил, что при таком разведении катионы и анионы проводят электричество независимо друг от друга, т.к. силы взаимодействия между ними отсутствуют. В этом случае, эквивалентная электропроводность раствора будет равна сумме электропроводностей катионов (λ_k) и анионов (λ_a)

$$\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_a \quad (8.13)$$

Данное равенство называется законом независимого движения ионов или *законом Кольрауша*.

Величины λ_k и λ_a также называются *подвижностями катионов и анионов*. Они, соответственно, равны

$$\lambda_k = Fu_k \text{ и } \lambda_a = Fu_a, \quad (8.14)$$

где F – постоянная Фарадея, равная $96485 \text{ Кл}/\text{моль}$; u_k и u_a – абсолютные скорости движения (м/с), соответственно, катионов и анионов при приложенной разности потенциалов $1 \text{ В}/\text{м}$.

В таком случае закон Кольрауша можно записать в виде

$$\lambda_{\infty} = Fu_k + Fu_a = F(u_k + u_a). \quad (8.15)$$

Таким образом, эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении пропорциональна сумме абсолютных скоростей движения его ионов.

Жидкие кристаллы и их типы: нематики, смектики, холестерики

Жидкие кристаллы (сокращенно ЖК; англ. liquid crystals, LC) – это фазовое состояние, в которое переходят некоторые вещества при определенных условиях (температура, давление, концентрация в растворе). Жидкие кристаллы обладают одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и кристаллов (анизотропия). По структуре ЖК представляют собой вязкие жидкости, состоящие из молекул вытянутой или дискообразной формы, определенным образом упорядоченных во всем объеме этой жидкости. Наиболее характерным свойством ЖК является их способность изменять ориентацию молекул под воздействием электрических полей, что открывает широкие возможности для применения их в промышленности.

По своим общим свойствам ЖК можно разделить на две большие группы:

1. *Термотропные ЖК*, образующиеся в результате нагревания твердого вещества и существующие в определенном интервале температур и давлений.

2. *Лиотропные ЖК*, которые представляют собой двух- или более компонентные системы, образующиеся из стержневидных молекул данного вещества и воды (или других полярных растворителей). Эти стержневидные молекулы имеют на одном конце полярную группу, а большая часть стержня собой гибкую гидрофобную углеводородную цепь. Такие вещества называются *амфифилами* (амфи – по-гречески означает «с двух концов», филос – «любящий», «благорасположенный»). Примером амфифилов могут служить фосфолипиды.

Амфифильные молекулы, как правило, плохо растворяются в воде, склонны образовывать агрегаты таким образом, что их полярные группы на границе раздела фаз направлены к жидкой фазе. При низких температурах смешивание жидкого амфифила с водой приводит к расслоению системы на две фазы. Одним из вариантов амфифилов со сложной структурой может служить система мыло-вода. Здесь имеется алифатический анион $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{n-2} - \text{CO}_2^-$ (где $n \sim 12-20$) и положительный ион Na^+ , K^+ , NH_4^+ , и др. Полярная группа CO_2^- стремится к тесному контакту с молекулами воды, тогда как неполярная группа (алифатическая цепь) избегает контакта с водой. Это явление типично для амфифилов.

По типу термотропные ЖК обычно разделяют на две большие группы: *нематики* и *смектики*. В свою очередь нематики подразделяются на собственно нематические и холестерические жидкие кристаллы.

Нематические жидкие кристаллы. В этих кристаллах отсутствует дальний порядок в расположении центров тяжести молекул, у них нет слоистой структуры, их молекулы скользят непрерывно в направлении своих длинных осей, вращаясь вокруг них, но при этом сохраняют ориентационный порядок: длинные оси направлены вдоль одного преимущественного направления. Они ведут себя подобно обычным жидкостям. Нематические фазы встречаются только в таких веществах, у молекул которых нет различия между правой и левой формами, их молекулы тождественны своему зеркальному изображению (ахиральны). Примером вещества, образующего нематический ЖК, может служить N-(пара-метоксибензилиден)-пара-бутиланилин.

Холестерические жидкие кристаллы – образуются, в основном, соединениями холестерина и других стероидов. Это нематические ЖК, но их длинные оси повернуты друг относительно друга так, что они образуют спирали, очень чувствительные к изменению

температуры вследствие чрезвычайно малой энергии образования этой структуры (порядка 0,01 Дж/моль). В качестве типичного холестерика можно назвать амил-пара-(4-цианобензилиденамино)-циннамат.

Смектические жидкие кристаллы имеют слоистую структуру, слои могут перемещаться относительно друг друга. Толщина смектического слоя определяется длиной молекул (преимущественно, длиной парафинового «хвоста»), однако вязкость смектиков значительно выше, чем у нематиков, и плотность по нормали к поверхности слоя может сильно меняться. Типичным является терефтал-бис (пара-бутиланилин). Возможны различные типы упаковок молекул в слое (Рис. 48). Смектические фазы обозначают прописными буквами латинского алфавита. Различают смектики А, В, С, Н, и I.B. типов.

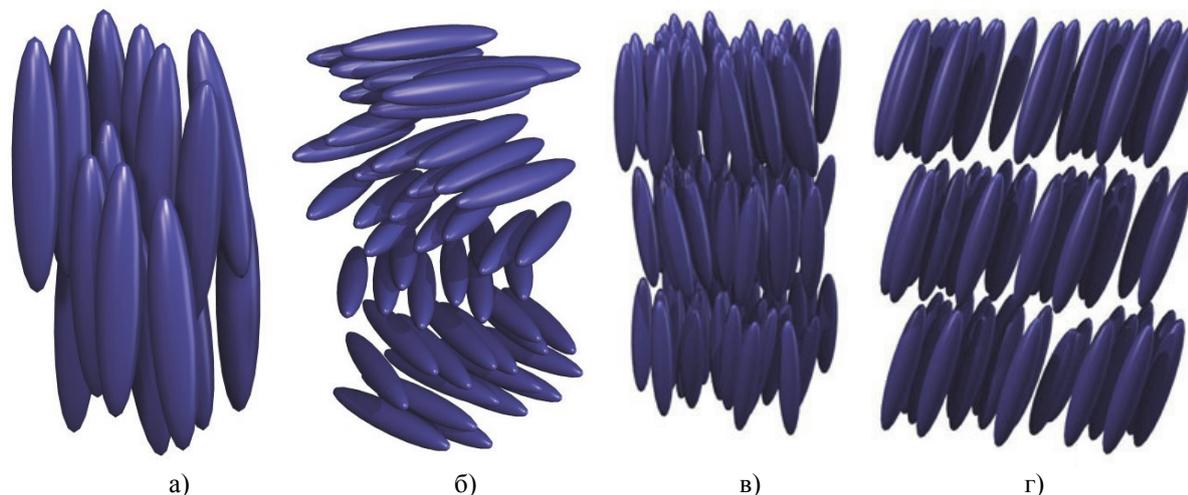


Рис. 48. Типы упаковок молекул в слоях: а – нематических, б – холестерических, и смектических жидких кристаллов типа А (в) и С (г)

Холестерики ярко окрашены, и малейшее изменение температуры (до тысячных долей градуса) приводит к изменению шага спирали и, соответственно, к изменению окраски ЖК.

Во всех приведенных типах ЖК характерным является ориентация дипольных молекул в определенном направлении, которое определяется единичным вектором – называемым «директором».

В недавнее время открыты так называемые *колончатые фазы*, которые часто образуются дискообразными молекулами, расположенными слоями друг на друге в виде многослойных колонн, с параллельными оптическими осями. Часто их называют «жидкими нитями», вдоль которых молекулы обладают трансляционными степенями свободы. Этот класс соединений был предсказан академиком Л. Д. Ландау, а открыт лишь в 1977 г. Чандрасекаром.

У ЖК необычные оптические свойства. Нематики и смектики – оптически одноосные кристаллы. Холестерики, вследствие периодического строения, сильно отражают свет в видимой области спектра. Поскольку в нематиках и холестериках носителями свойств является жидкая фаза, то она легко деформируется под влиянием внешнего воздействия, а так как шаг спирали в холестериках очень чувствителен к температуре, то, следовательно, и отражение света резко меняется с температурой, приводя к изменению цвета вещества. Эти явления широко используются в различных приложениях, например, для нахождения горячих точек в микроцепях, локализации переломов и опухолей у человека, визуализации изображения в инфракрасных лучах и др.

На феноменологическом уровне деформации жидкого кристалла, как правило, описываются при помощи плотности свободной энергии Франка – Озеена.

Характеристики многих электрооптических устройств, работающих на лиотропных ЖК, определяются анизотропией их электропроводности, которая, в свою очередь, связана с анизотропией электронной поляризуемости. Для некоторых веществ вследствие анизотропии свойств ЖК удельная электропроводность изменяет свой знак. Например, для н-октилбензойной кислоты она проходит через ноль при температуре 146°C, и связывают это со структурными особенностями мезофазы и с поляризуемостью молекул. Ориентация молекул нематической фазы, как правило, совпадает с направлением наибольшей проводимости.

Контрольные вопросы

1. Какие модели жидкостей Вам известны?
2. Что характеризует функция радиального распределения атомов?
3. Что такое структурная температура и структурное давление?
4. Что такое граница дальней сольватации?
5. Что такое граница неполной сольватации?
6. Какова роль растворителя в процессах сольватации?
7. Чем ассоциаты отличаются от комплексов?
8. Что такое расплавы?
9. Как меняется структура вещества в процессе плавления?
10. Как зависит электропроводность растворов электролитов от их концентрации?
11. Чем структура жидких кристаллов отличается от структуры жидкости?
12. Какие типы жидких кристаллов Вы знаете?

ТЕМА 9. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Идеальный и реальный газ

Простейшая молекулярно-кинетическая модель газа выглядит следующим образом. Газ – это совокупность одинаковых, хаотически движущихся, не взаимодействующих друг с другом на расстоянии молекул. Размеры молекул столь малы, что суммарным объемом их можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда. Подавляющую часть времени каждая молекула движется свободно, претерпевая иногда упругие соударения с другими молекулами или со стенками сосуда.

Такая модель представляет собой не что иное, как *идеальный газ*. У *реальных газов* молекулы обладают конечными размерами и взаимодействуют друг с другом с силами, быстро убывающими с увеличением расстояния между молекулами. Однако по мере уменьшения плотности газа собственный объем молекул делается все меньше по сравнению с объемом, занимаемым газом, а средние расстояния между молекулами становятся настолько большими, что силами взаимодействия молекул друг с другом можно вполне пренебречь. Следовательно, при условиях, когда всякий газ бывает близок к идеальному, справедливы допущения, положенные нами в основу описанной выше модели.

При ударе о стенку сосуда молекула сообщает ей импульс, численно равный изменению импульса молекулы. Каждый элемент поверхности стенки ΔS непрерывно подвергается бомбардировке большим количеством молекул, в результате чего за время Δt получает суммарный импульс ΔK , направленный по нормали к ΔS . Отношение ΔK к Δt дает, как известно из механики, силу, действующую на ΔS , а отношение этой силы к ΔS даст давление p .

Молекулы движутся совершенно беспорядочно, хаотически; все направления движения равновероятны, ни одному из них не может быть отдано предпочтение перед другими. Основанием для такого утверждения служит то обстоятельство, что давление газа на стенки сосуда всюду одинаково. Если бы движение молекул в каком-то направлении преобладало, давление газа на участок стенки, лежащий в этом направлении, было бы, естественно, больше.

Скорости молекул могут быть самыми различными по величине. Более того, скорость молекулы должна меняться, вообще говоря, при каждом соударении, причем с равной вероятностью она может как возрасти, так и уменьшиться. Это следует из того, что суммарная кинетическая энергия двух молекул до и после их соударения – должна быть одинакова. Следовательно, возрастание скорости одной молекулы должно сопровождаться одновременным уменьшением скорости другой.

Однако при высоких давлениях и низких температурах наблюдаются отклонения от расчетов выполненных в модели идеального газа (например, для азота отклонения становятся заметными при давлениях около 200 атм.). В таких условиях возрастает плотность газа, что приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами; поэтому объем молекул и взаимодействие между ними начинают играть существенную роль.

Размеры молекул имеют порядок 10^{-8} см. Принимая радиус молекулы равным 10^{-8} см, для объема одной молекулы получим значение порядка $4 \cdot 10^{-24}$ см³. Следовательно, объем молекул, содержащихся в 1 см³ газа при нормальных условиях, составит примерно: 10^{-4} см³. Этим объемом вполне можно пренебречь по сравнению с объемом газа (1 см³).

Если бы газ вел себя в соответствии с моделью идеального газа, то при повышении давления до 5000 атм. его плотность увеличилась бы в 5000 раз, и объем молекул в 1 см³ составил бы 0,5 см³. Таким образом, на долю молекул приходилась бы половина всего за-

нимаемого газом объема. Доступным для движения молекул оказался бы объем в 2 раза меньший, чем при атмосферном давлении. Совершенно очевидно, что в этом случае условия применимости модели идеального газа нарушаются.

Характер взаимодействия между молекулами лучше всего показать с помощью приведенной на Рис. 49 кривой, изображающей взаимную потенциальную энергию двух молекул как функцию расстояния r между их центрами. При построении этой кривой потенциальная энергия молекул, находящихся на бесконечно большом расстоянии друг от друга (т.е. когда они не взаимодействуют), положена равной нулю. Следовательно, кривая идет так, что при r , стремящемся к бесконечности, асимптотически приближается к оси r .

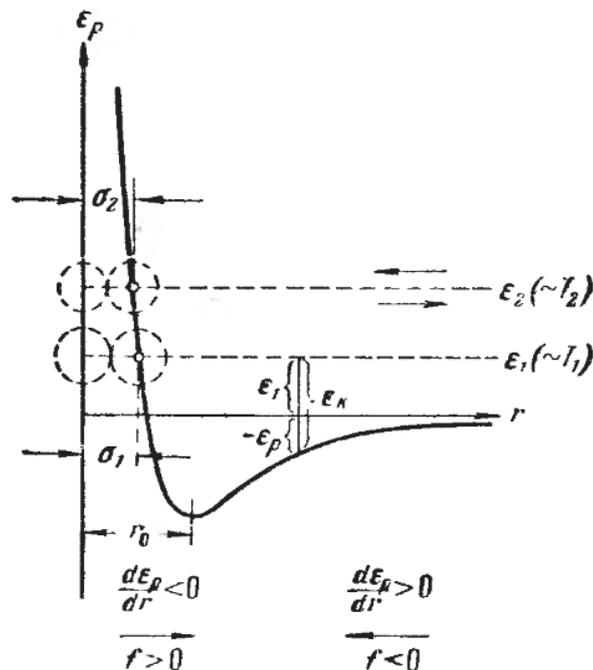


Рис. 49. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул газа от расстояния между ними

Зная потенциальную энергию как функцию r , можно определить силу, с которой взаимодействуют молекулы на разных расстояниях друг от друга. Для этого нужно воспользоваться известным из механики соотношением

$$f_r = -\frac{\partial \epsilon_p}{\partial r}. \quad (9.1)$$

Знак « \rightarrow » здесь отражает то обстоятельство, что силы, с которыми взаимодействуют молекулы, стремятся перевести их в состояние с наименьшей потенциальной энергией. Следовательно, на расстояниях, превышающих r_0 , между молекулами действуют силы взаимного притяжения, а на расстояниях, меньших r_0 , – силы отталкивания. Крутизна хода кривой в соответствующем месте дает величину силы.

Рассмотрим с помощью кривой ϵ_p процесс сближения (соударения) молекул. Поместим мысленно центр одной из молекул в начало координат, а центр второй молекулы представим перемещающимся по оси r . Пусть вторая молекула летит по направлению к первой из бесконечности, имея начальный запас кинетической энергии $\epsilon_k = \epsilon_1$. Приближаясь к первой молекуле, вторая под действием силы притяжения движется со все возрастающей скоростью. В результате кинетическая энергия молекулы ϵ_k также растет. Однако

полная энергия системы, равная $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$, остается неизменной (система двух молекул замкнута) и равной ε_1 так как одновременно уменьшается потенциальная энергия ε_p . При прохождении молекулой точки с координатой r_0 силы притяжения сменяются силами отталкивания, вследствие чего молекула начинает быстро терять скорость. В момент, когда потенциальная энергия ε_p становится равной полной энергии системы ε_1 скорость молекулы обращается в нуль. В этот момент имеет место наибольшее сближение молекул друг с другом. Минимальное расстояние d_1 , на которое могут сблизиться центры молекул, представляет собой эффективный диаметр молекулы. После остановки молекулы все явления протекают в обратной последовательности: сначала молекула движется со все возрастающей скоростью под действием силы отталкивания; миновав расстояние r_0 , молекула попадает под действие замедляющей ее движение силы притяжения и, наконец, удаляется на бесконечность, имея первоначальный запас кинетической энергии ε_1 .

Из Рис. 49 видно, что в случае, когда молекула начинает свое движение из бесконечности с большим запасом энергии ε_2 , минимальное расстояние d_2 , на которое сблизятся центры молекул, оказывается меньшим. Таким образом, эффективный диаметр молекул зависит от их средней энергии, а, следовательно, и от температуры. С повышением температуры эффективный диаметр молекул d уменьшается, вследствие чего средняя длина свободного пробега λ растет.

Характер взаимодействия между молекулами, предполагающейся при выводе уравнения состояния идеального газа, соответствует потенциальной кривой, изображенной на Рис. 50. На расстояниях, превышающих r_0 , ε_p постоянна, вследствие чего сила равна нулю. При $r = r_0$ ε_p обращается в бесконечность, образуя потенциальный барьер, препятствующий сближению центров молекул на расстояния, меньшие r_0 . Такое упрощенное рассмотрение допустимо, если средние расстояния между молекулами в газе достаточно велики: при больших r кривая ε_p на Рис. 49 идет очень полого, вследствие чего $\frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \approx 0$. По мере же уменьшения среднего расстояния между молекулами, т.е. при увеличении плотности газа, роль сил притяжения между молекулами все больше растет. Одновременно, как мы видели выше, сокращается та часть занимаемого газом объема, в пределах которой может происходить движение молекул.

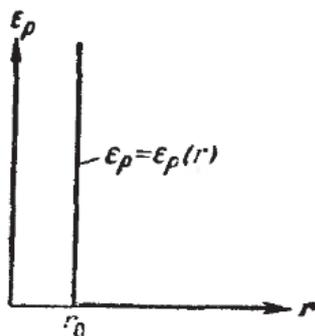


Рис. 50. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул газа от расстояния между ними в модели идеального газа

Из всего сказанного вытекает, что уравнение, правильно описывающее поведение газов при больших плотностях, должно учитывать, во-первых, взаимное притяжение молекул друг к другу и, во-вторых, конечную величину собственного объема молекул.

Уравнения Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса

Состояние ν молей идеального газа описывается уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT, \quad (9.2)$$

где p – давление, V – объем, и T – температура газа, а $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

В случае реальных газов, как уже было отмечено выше, наблюдаются отклонения параметров от предсказаний (9.2). Для компенсации этих отклонений в уравнение (9.2) вводятся поправки, и для одного моля оно принимает вид:

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT. \quad (9.3)$$

Такое уравнение носит название *уравнения Ван-дер-Ваальса*. Здесь a и b – *постоянные Ван-дер-Ваальса*, для разных газов они имеют свои значения. Если мы имеем дело не с одним, а с ν молями газа объемом V , то в уравнении (9.3) следует сделать замену: $V_M = V/\nu$.

Поправка в первой скобке, a/V_M^2 , обусловлена силами притяжения между молекулами. Она имеет размерность давления, и ее часто называют *внутренним давлением*. На стенку сосуда такой газ оказывает давление p . Однако, если бы силы притяжения между молекулами мгновенно исчезли, то давление на стенку стало бы $p + a/V_M^2$. Т.е. при переходе от идеального газа к реальному давление на стенку уменьшается – из-за сил притяжения между молекулами.

Поправка b , как легко сообразить, *связана с собственным объемом молекул*, ее размерность м³/моль.

Газ, подчиняющийся уравнению (9.3), называют *ван-дер-ва-альсовским*. Следует отметить, что для его описания к настоящему времени предложено много других уравнений состояния (свыше 100), более точных, но и более громоздких.

Степени свободы молекулы: поступательные, колебательные, вращательные

Однако наряду с поступательным движением возможны также вращение молекулы и колебания атомов, входящих в состав молекулы. Оба эти вида движения связаны с некоторым запасом энергии, определить который позволяет устанавливаемое статистической физикой положение о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы.

Числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы. Так, положение в пространстве материальной точки полностью определяется заданием значений трех ее координат (например, декартовых). В соответствии с этим материальная точка имеет три степени свободы.

Положение абсолютно твердого тела можно определить, задав три координаты его центра инерции (x, y, z), два угла ν и φ указывающих направление какой-либо оси, связанной с телом и проходящей через его центр инерции и, наконец, угол ψ определяющий направление второй связанной с телом оси, перпендикулярной к первой. Таким образом, абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы.

Изменение координат центра инерции при неизменных углах ν , φ и ψ обусловливается поступательным движением твердого тела. Поэтому соответствующие степени свободы называются поступательными. Изменение любого из углов ν , φ или ψ при неизменном положении центра инерции обусловливается вращением тела, в связи с чем соответствующие степени свободы называются вращательными. Следовательно, из шести степеней свободы абсолютно твердого тела три являются поступательными и три – вращательными.

Система из N материальных точек, между которыми нет жестких связей, имеет $3N$ степеней свободы (положение каждой из N точек должно быть задано тремя координатами). Любая жесткая связь, устанавливающая неизменное взаимное расположение двух точек, уменьшает число степеней свободы на единицу. Так, например, если система состоит из двух материальных точек, расстояние l между которыми остается постоянным, то число степеней свободы системы равно пяти. В самом деле, в этом случае между координатами точек имеется соотношение

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2, \quad (9.4)$$

вследствие чего координаты не будут независимыми: достаточно задать любые пять координат, шестая определится условием (9.4). Чтобы классифицировать эти пять степеней свободы, заметим, что положение системы, состоящей из двух жестко связанных материальных точек, можно определить следующим образом: задать три координаты центра инерции системы и два угла ν и φ , которыми определяется направление в пространстве оси системы (т.е. прямой, проходящей через обе точки). Отсюда следует, что три степени свободы будут поступательными и две – вращательными. Вращательные степени свободы соответствуют вращениям вокруг двух взаимно-перпендикулярных осей перпендикулярных к оси системы. Вращение вокруг оси проходящей через обе материальные точки лишено смысла.

Если две материальные точки связаны не жесткой связью, а упругой (т.е. так, что всякое изменение равновесного расстояния между точками влечет за собой возникновение сил, стремящихся установить между точками первоначальное расстояние), то число степеней свободы будет равно шести. Положение системы в этом случае можно определить, задав три координаты центра инерции (рис. 232), два угла ν и φ и расстояние между точками r . Изменения r соответствуют колебаниям в системе, вследствие чего эту степень свободы называют колебательной. Итак, рассмотренная система имеет три поступательные, две вращательные и одну колебательную степень свободы.

Рассмотрим систему, состоящую из N упруго связанных друг с другом материальных точек. Такая система имеет $3N$ степеней свободы. Существует равновесная конфигурация точек, отвечающая минимуму потенциальной энергии системы. Равновесная конфигурация характеризуется вполне определенными взаимными расстояниями между точками. Если точки вывести из положений, соответствующих равновесной конфигурации, в системе возникнут колебания. Положение системы можно определить, задав положение равновесной конфигурации и величины, характеризующие смещения точек из равновесных положений. Последние величины соответствуют колебательным степеням свободы.

Положение равновесной конфигурации, как и положение абсолютно твердого тела, определяется шестью величинами, которым соответствуют три поступательные и три вращательные степени свободы. Таким образом, количество колебательных степеней свободы равно $3N - 6$. (Предполагается, что равновесные положения точек не лежат на одной прямой. В противном случае вращательных степеней свободы будет только две, а колебательных $3N - 5$. С таким случаем мы имели дело при рассмотрении системы, состоящей из двух точек).

Заметим, что, сколько бы степеней свободы ни имела молекула, три из них – поступательные. Поскольку ни одна из поступательных степеней свободы молекулы не имеет преимущества перед остальными, на каждую из них должна приходиться в среднем одинаковая энергия равна $kT/2$. Естественно предположить, что ни один из видов движения не имеет преимущества перед другими и, следовательно, на любую степень свободы – поступательную, вращательную и колебательную – должна приходиться в среднем одинаковая энергия (точнее говоря, кинетическая энергия), равная $kT/2$. Это утверждение и представляет собой содержание *положения о равномерном распределении энергии по степеням свободы*.

Согласно положению о равномерном распределении среднее значение энергии одной молекулы $\bar{\epsilon}$ будет (при той же температуре) тем больше, чем сложнее молекула, чем больше у нее степеней свободы. При определении $\bar{\epsilon}$ нужно учесть, что колебательная степень свободы должна обладать вдвое большей энергетической емкостью по сравнению с поступательной или вращательной. Это объясняется тем, что поступательное и вращательное движение молекулы связано с наличием только кинетической энергии, в то время как колебательное движение связано с наличием и кинетической, и потенциальной энергии, причем для гармонического осциллятора среднее значение кинетической и потенциальной энергии оказывается одинаковым. Поэтому на каждую колебательную степень свободы должны приходиться в среднем две половинки kT – одна в виде кинетической энергии и одна в виде потенциальной.

Таким образом, *средняя энергия молекулы* должна равняться:

$$\bar{\epsilon} = \frac{i}{2} kT, \quad (9.5)$$

где i – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}. \quad (9.6)$$

Для молекул с жесткой связью между атомами i совпадает с числом степеней свободы молекулы.

Однако, как показывают эксперименты по измерению теплоемкости C различных газов (при постоянном объеме $C_V = \frac{i}{2} R$), число степеней свободы молекулы, проявляющееся в теплоемкости, зависит от температуры (Рис. 51). При низких температурах наблюдается только поступательное движение молекул. При более высоких температурах наряду с поступательным движением наблюдается также вращение молекул. И, наконец, при еще более высоких температурах к первым двум видам движения добавляются также колебания молекул. При этом, как следует из монотонного хода кривой теплоемкости, во вращательное, а затем в колебательное движение вовлекаются не сразу все молекулы. Сначала вращение, например, начинает наблюдаться только у небольшой доли молекул. С повышением температуры эта доля растет и в конечном итоге при достижении определенной температуры во вращательное движение будут вовлечены практически все молекулы. Аналогичный процесс имеет место и для колебательного движения молекул.

Объяснение такого поведения теплоемкости дается квантовой механикой. Как устанавливает квантовая теория, *энергия вращательного и колебательного движений молекул оказывается квантованной*. Это означает, что энергия вращения и энергия колебания молекулы могут иметь не любые значения, а только дискретные (т.е. отдельные, отличающиеся друг от друга на конечную величину) значения. Следовательно, энергия, связанная с этими видами движения, может меняться только скачками. Для энергии поступательного движения такого ограничения не существует.

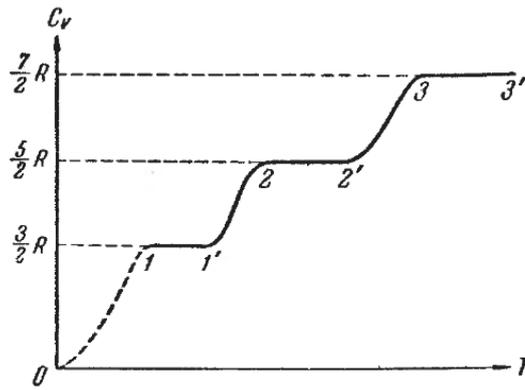


Рис. 51. Температурная зависимость теплоемкости двухатомного газа

Интервалы между отдельными допускаемыми значениями энергии (или, как принято говорить, между уровнями энергии) для колебаний примерно на порядок больше, чем для вращения.

Возьмем столь низкую температуру, что средняя энергия молекулы $\bar{\epsilon}$ значительно меньше первого дозволённого значения энергии вращательного движения. Тогда лишь незначительная часть всех молекул вовлекается во вращательное движение, так что практически молекулы газа будут двигаться только поступательно. Небольшие изменения температуры будут приводить к изменениям только энергии поступательного движения, в соответствии с чем теплоемкость газа оказывается равной $\frac{3}{2}R$.

Повышение температуры сопровождается возрастанием $\bar{\epsilon}$, вследствие чего все большая часть молекул вовлекается во вращательное движение. Этому процессу соответствует участок кривой 1'–2 на Рис. 51.

После того как все молекулы будут вовлечены во вращательное движение, начнется горизонтальный участок 2 – 2'. При температурах, соответствующих этому участку, $\bar{\epsilon}$ еще значительно меньше, чем расстояние между дозволёнными уровнями колебательной энергии, вследствие чего колебания молекул практически будут отсутствовать. При дальнейшем повышении температуры молекулы начнут во все большем количестве вовлекаться в колебательное движение, чему соответствует переходный участок 2' – 3 на кривой теплоемкости. Наконец, при достаточно высокой температуре все молекулы окажутся вовлеченными в колебательное движение, в связи с чем теплоемкость станет равной $\frac{7}{2}R$.

Распределение молекул в газе по скоростям, среднеквадратичная скорость

Молекулы газа движутся с самыми различными скоростями, причем как величина, так и направление скорости каждой отдельно взятой молекулы непрерывно меняются из-за соударений (как мы увидим в дальнейшем, при нормальных условиях каждая молекула претерпевает в секунду примерно 10^9 соударений).

Так как все направления движения равновероятны, распределение молекул по направлениям будет равномерным: в пределах любым образом ориентированного, но постоянного по величине телесного угла $\Delta\Omega$ лежат в каждый момент времени направления движения в среднем одинакового числа молекул $\Delta N_{\vartheta,\varphi}$.

Иначе обстоит дело с численными значениями скорости молекул v . Возможные значения v , заключенные в пределах от нуля до бесконечности, отнюдь не равновероят-

ны. Это вытекает из следующих соображений. Изменение скоростей молекул при столкновениях происходит случайным образом. Может случиться, что какая-то молекула в целом ряде последовательных соударений будет получать энергию от своих партнеров по столкновениям, в результате чего ее энергия значительно превзойдет среднее значение \bar{e} . Однако, даже если представить себе такой совершенно фантастический случай, при котором все молекулы газа остановятся, передав свою энергию одной-единственной молекуле, то и тогда энергия этой молекулы, а, следовательно, и ее скорость, будет конечна. Таким образом, скорость молекул газа вообще не может иметь значений, начиная с некоторого v_{\max} до ∞ . Учитывая, что процессы, которые привели бы к сосредоточению на одной молекуле заметной доли суммарной энергии всех молекул, маловероятны, можно утверждать, что слишком большие по сравнению со средним значением скорости могут реализоваться крайне редко. Точно так же практически исключено, что в результате соударений скорость молекулы станет равной точно нулю. Следовательно, очень малые и очень большие по сравнению со средним значением скорости маловероятны, причем вероятность данного значения v стремится к нулю как при $v \rightarrow 0$, так и при $v \rightarrow \infty$.

Из сказанного следует, что скорости молекул группируются в основном вблизи некоторого наиболее вероятного значения. Количественно описать распределение молекул по значениям v , возможно с помощью функции распределения по скоростям:

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{\Delta N_v}{\Delta v}. \quad (9.7)$$

Зная вид $f(v)$, можно найти количество молекул ΔN_v из числа данных молекул N , скорости которых попадают внутрь интервала Δv , т.е. имеют значения, заключенные в пределах от v и до $v + \Delta v$:

$$\Delta N_v = N f(v) \Delta v. \quad (9.8)$$

Отношение

$$\frac{\Delta N_v}{N} = f(v) \Delta v \quad (9.9)$$

дает вероятность того, что скорость молекулы будет иметь значение в пределах данного (лежащего между v и до $v + \Delta v$) интервала скоростей Δv (v при ΔN служит индексом для обозначения интервала Δv). Вероятность того, что скорость какой-то молекулы имеет произвольно взятое определенное значение v , равна нулю. Это объясняется тем, что число возможных значений v бесконечно, количество же молекул N хоть и велико, но конечно.

Функция распределения молекул по скоростям была найдена теоретически Максвеллом и носит его имя. Она имеет следующий вид:

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (9.10)$$

где A – множитель, не зависящий от v , m – масса молекулы, k – постоянная Больцмана.

Так как сумма $\sum \Delta N_v$, взятая по всем интервалам Δv_i , должна быть равна полному числу молекул N , функция распределения должна удовлетворять требованию: $\sum f(v_i) \Delta v_i = 1$.

Это выражение, по сути, описывает вероятность того, что скорость молекулы будет иметь одно из значений в пределах от 0 до ∞ . Поскольку скорость молекулы непременно имеет какое-то значение, указанная вероятность есть вероятность достоверного события и, следовательно, равна единице. Следовательно, и площадь, охватываемая кривой $f(v)$, равна единице. Таким образом можно вычислить множитель A в (9.10):

$$A \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 1. \quad (9.11)$$

Это выражение носит название *условия нормировки функции*, A называется *нормировочным множителем*. Вычисления дают для A значение $4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$. Таким образом, *функция распределения Максвелла* имеет вид:

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (9.12)$$

Как и можно было ожидать, конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекулы) и от параметра состояния (от температуры T). Отметим, что давление и объем газа на распределение молекул по скоростям не влияют.

Может показаться, что функция (9.12) неправильно описывает распределение в связи с тем, что она обращается в нуль только на бесконечности, в то время как реализуемые значения скорости ограничены конечным пределом. Однако при достаточно больших v функция (9.12) столь мало отличается от нуля, что отмеченное несоответствие практически не имеет никакого значения.

Скорость, отвечающая максимальному значению функции распределения, будет, очевидно, наиболее вероятной. Продифференцировав (9.10) по v и приравняв полученное выражение нулю, найдем

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (9.13)$$

Исследуем, как изменяется кривая распределения в зависимости от температуры газа и массы молекулы. При увеличении температуры (или уменьшении массы молекулы) максимум кривой смещается вправо и становится ниже, причем, как мы знаем, площадь, охватываемая кривой, остается неизменной. На Рис. 52 сопоставлены две кривые распределения, которые можно трактовать либо как относящиеся к различным температурам T_1 и T_2 (при одинаковой m), либо как относящиеся к различным массам молекул m_1 и m_2 (при одинаковой T).

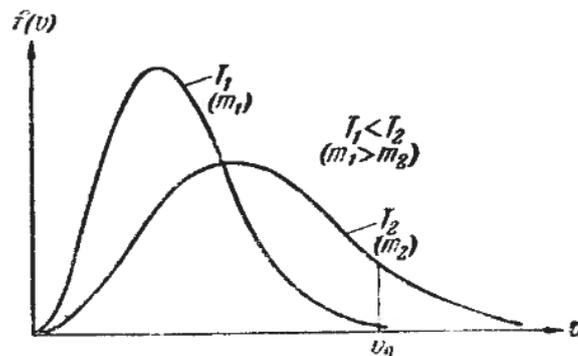


Рис. 52. Распределения молекул газа по скоростям при различной температуре (различной массе молекул)

Зная распределение молекул по скоростям, можно найти *среднее значение скорости* \bar{v} , а также любой величины, являющейся функцией скорости, например v^2 :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (9.14)$$

$$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (9.15)$$

Сопоставляя (9.13), (9.14) и (9.15), можно заметить, что $v_{\text{вер}}$, \bar{v} и $v_{\text{ср. кв.}}$ одинаковым образом зависят от температуры и массы молекулы, отличаясь лишь числовым множителем. Если принять $v_{\text{вер}}$ за 1, то $\bar{v} = 1,13$, $v_{\text{ср. кв.}} = 1,22$ (Рис. 53).

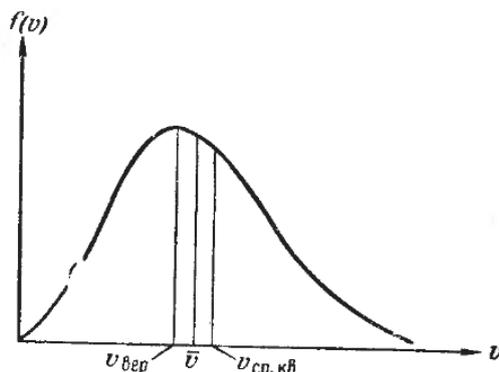


Рис. 53. Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости молекул идеального газа

Необходимо подчеркнуть еще раз, что установленный Максвеллом закон распределения молекул по скоростям и все вытекающие из него следствия справедливы только для газа, находящегося в равновесном состоянии. Закон справедлив для любого числа N , если только это число достаточно велико. Закон Максвелла – статистический, а законы статистики выполняются тем точнее, чем к большему числу одинаковых объектов они применяются. При малом числе объектов могут наблюдаться значительные отклонения от предсказаний статистики.

Если имеется смесь газов, находящаяся в равновесии, то в пределах молекул каждого сорта имеет место распределение (9.12) со своим значением t . Более тяжелые молекулы будут двигаться в среднем с меньшей скоростью, чем более легкие.

В заключение произведем оценку средней скорости молекул, например, кислорода. При комнатной температуре она составляет около 500 м/с. Таким образом, каждая молекула кислорода проходит за секунду путь, равный в среднем 0,5 км. Поскольку молекула претерпевает очень частые соударения с другими молекулами, этот путь состоит из большого числа коротких прямолинейных отрезков, образующих ломаную линию.

Молекулы водорода имеют массу, в 16 раз меньшую, чем молекулы кислорода, вследствие чего их скорость при той же температуре будет в 4 раза больше и составит, в среднем, почти 2 км/сек.

Контрольные вопросы

1. Каковы границы применимости модели идеального газа?
2. Что характеризуют поправки в уравнении Ван-дер-Ваальса?
3. Сколько степеней свободы имеет молекула, состоящая из трех атомов?
4. Как энергия распределяется по степеням свободы молекулы?
5. В чем причина температурной зависимости теплоемкости газа?
6. Что характеризует распределение Максвелла?
7. Как зависит средняя скорость движения молекул газа от температуры?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знания, полученные читателем в результате освоения данной учебной дисциплины, позволяют получить целостное представление об организации и взаимосвязи различных уровней строения вещества и его свойств. Однако данное пособие, конечно же, не является исчерпывающим изложением всего многообразия связанных с этим вопросов. Оно лишь помогает определить направления для поиска информации, которая может потребоваться читателю в его дальнейшей учебной, научной и преподавательской деятельности связанной с поиском и получением веществ с заданными свойствами, а также для объяснения их строения и свойств. Ведь, несмотря на то, что на сегодняшний день уже хорошо изучено и имеет широкое применение множество веществ, еще больше открытий предстоит совершить. Человечеству известно немало экзотических материалов и форм существования материи, изучение которых выходит за рамки данного курса. Некоторые из них существуют лишь в далеких глубинах космоса, другие пока можно встретить только в исследовательских лабораториях. Совершенствование экспериментальных методов расширяет наши возможности синтеза новых веществ, наноструктур, метоматериалов, позволяет проводить прямые измерения взаимодействий в тех ситуациях, когда ранее были возможны лишь косвенные оценки. Дальнейшее развитие представлений о строении вещества также тесно связано с вопросами математического описания и моделирования многочастичных взаимодействий. Все это позволяет не только повысить точность теоретических предсказаний его свойств, но и предвидеть новые, неизвестные ранее явления.

Таким образом, это пособие закладывает основы для понимания актуальных проблем и успехов науки, а также дальнейшего участия в ее продвижении.

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алтунин К.К. Теоретическая физика атомного ядра и элементарных частиц : учебно-методическое пособие / К.К. Алтунин. – 2-е изд. – Москва : Директ-Медиа, 2014. – 71 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=240556> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-4475-0321-5. – DOI 10.23681/240556. – Текст : электронный.
2. Ашкрофт Н. Физика твердого тела : В 2 т. Т.2 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин – М.: Мир, 1979. – 422 с.: ил.
3. Барсуков В.И. Молекулярная физика и начала термодинамики : учебное пособие / В.И. Барсуков, О.С. Дмитриев ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет». – Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 128 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=444634> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-8265-1390-3. – Текст : электронный.
4. Белопухов С.Л. Физическая и коллоидная химия: основные термины и определения / С.Л. Белопухов, С.Э. Старых ; Российский Государственный Аграрный Университет - МСХА имени К.А. Тимирязева. – Москва : Проспект, 2016. – 256 с. : табл., ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=443638> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-392-20087-0. – Текст : электронный.
5. Горшков В.И. Основы физической химии : учебник / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – 6-е изд. (эл.). – Москва : Лаборатория знаний, 2017. – 410 с. : ил., табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=471117> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-00101-539-0 (эл.). – ISBN 978-5-9963-0546-9 (печат. изд.). – Текст : электронный.
6. Григорьев Ю.М. Физика атома и атомных явлений : учебное пособие / Ю.М. Григорьев, И.С. Кычкин ; Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова. – Москва : Физматлит, 2015. – 367 с. : ил., схем., табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=457657> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр.: с. 361. – ISBN 978-5-9221-1605-3. – Текст : электронный.
7. Громова Е.Ю. Строение атома. Химическая связь : учебное пособие / Е.Ю. Громова, Л.А. Альметкина, Г.В. Булидорова ; Министерство образования и науки России, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Казань : Казанский научно-исследовательский технологический университет, 2017. – 108 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=500901> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр.: с. 102. – ISBN 978-5-7882-2276-9. – Текст : электронный.
8. Гуртов В.А. Физика твердого тела для инженеров : учебное пособие / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко ; науч. ред. Л.А. Алешина. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Техносфера, 2012. – 560 с. – (Мир физики и техники). – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=233466> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-94836-327-1. – Текст : электронный.
9. Заманова Г.И. Механика и молекулярная физика : учебное пособие / Г.И. Заманова, Р.Р. Шафеев. – Москва ; Берлин : Директ-Медиа, 2015. – 52 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=272315> (дата

обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-4475-3894-1. – DOI 10.23681/272315. – Текст : электронный.

10. Зиненко В.И. Основы физики твердого тела : учебное пособие для вузов / В.И. Зиненко, Б.П. Сорокин, П.П. Турчин. – Москва: Физматлит, 2001.

11. Козырев А.В. Термодинамика и молекулярная физика : учебное пособие / А.В. Козырев. – Томск : Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2012. – 113 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=208984> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-4332-0029-6. – Текст : электронный.

12. Крашенинин В.И. Квантовая химия и квантовая механика в применении к задачам : учебное пособие / В.И. Крашенинин, Е.Г. Газенаур, Л.В. Кузьмина. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2012. – 56 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=232678> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-8353-1298-6. – Текст : электронный.

13. Кулаков И.В. Строение вещества : учебное пособие : [16+] / И.В. Кулаков ; Министерство образования и науки РФ, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского. – Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2018. – 172 с. : табл., ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=562974> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-7779-2314-1. – Текст : электронный.

14. Луков В.В. Физическая химия: учебник для студентов очного и очно-заочного отделений химических факультетов вузов / В.В. Луков, А.Н. Морозов ; Министерство науки и высшего образования РФ, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет». – 2-е изд., расшир. и доп. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2018. – 238 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=561130> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-9275-2976-6. – Текст : электронный.

15. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул / И. Майер ; под ред. А.Л. Чугреева ; пер. с англ. М.Б. Дарховского, А.М. Токмачева. – 3-е изд. (эл.). – Москва : Лаборатория знаний, 2017. – 387 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=462723> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-00101-501-7. – Текст : электронный.

16. Малышев Л.Г. Физика атома и ядра / Л.Г. Малышев, А.А. Повзнер ; науч. ред. Ф.А. Сидоренко ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. – 145 с. : ил., табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=276290> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-7996-1283-2. – Текст : электронный.

17. Маррел Дж. Химическая связь / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер : пер. с англ. – М. : Мир, 1980. – 382 с., ил. – Б. ц.

18. Малышев Л.Г. Молекулярная физика и термодинамика / Л.Г. Малышев, К.А. Шумихина, А.В. Мелких, А.А. Повзнер ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. – 85 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=275941> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-7996-1113-2. – Текст : электронный.

19. Терзиян Т.В. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / Т.В. Терзиян. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2012. – 108 с. –

Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=239715> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-7996-0789-0. – Текст : электронный.

20. Чечуев В.Я. Физика атомного ядра : учебное пособие / сост. В.Я. Чечуев, С.В. Викулов, Э.Б. Селиванова, Л.А. Митина и др. – Новосибирск : ИЦ «Золотой колос», 2014. – 129 с. : табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=278160> (дата обращения: 24.02.2020). – Библиогр. в кн. – Текст : электронный.

21. Дзю И.М. Физика. Элементы молекулярной физики и термодинамики : учебное пособие / сост. И.М. Дзю, С.В. Викулов, П.М. Плетнев, В.Я. Чечуев. – Новосибирск : Новосибирский государственный аграрный университет, 2013. – 141 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=230539> (дата обращения: 24.02.2020). – Текст : электронный.

22. Фримантл М. Химия в действии : В 2-х ч. Ч. 1 : Пер. с англ./ М. Фримантл. – М.: Мир, 1998. – 528 с. : ил. – ISBN 5-03-000934-5

23. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – 4-е изд. (эл.). – Москва : Лаборатория знаний, 2017. – 522 с. : ил., табл., схем. – (Учебник для высшей школы). – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=463160> (дата обращения: 24.02.2020). – ISBN 978-5-00101-502-4. – Текст : электронный.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

ТИХИЙ Александр Александрович

Строение вещества

Конспект лекций

Подписано в печать 19.10.2020. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman.
Печать ризографическая. Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 17,67.
Тираж 100 экз. Заказ № 93.

Издатель

ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный педагогический университет»

«Книга»

**ул. Оборонная, 2, г. Луганск, ЛНР, 91011. Т/ф: (0642)58-03-20
e-mail: knitaizd@mail.ru**