# Федеральное агентство по образованию Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»

Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр

«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и

математическое обеспечение»

## Е.В. Сулейманов

# Химическое материаловедение

Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Современные методы исследования новых материалов электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем»

Нижний Новгород 2006 Учебно-методические материалы подготовлены в рамках инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательнонаучный центр «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение»

Сулейманов Е.В. Химическое материаловедение (Часть I). Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Современные методы исследования новых материалов электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2006, 129 с.

В первой части данного учебно-методического пособия рассмотрены основы химического материаловедения. Они позволяют составить представление о наиболее важных задачах, стоящих перед химиками, работающими в области получения новых веществ и материалов, закладывают представления о фундаментальной взаимосвязи состава, строения и свойств веществ, что является основой для направленного поиска новых объектов с заданными полезными характеристиками.

© Сулейманов Е.В.

# Содержание

Предисловие	5
Раздел 1. Общие вопросы материаловедения	6
Глава 1. Основные понятия	6
Глава 2. История развития материаловедения	8
Глава 3. Современные проблемы материаловедения	14
Глава 4. Классификации материалов	22
4.1. Классификация материалов по этапу переработки	22
4.2. Классификация материалов по их назначению	22
4.3.Классификация материалов по наиболее важным для определенных услов	зий
свойствам или их совокупности	22
4.5. Классификация материалов по условиям применения материала	23
4.5. Классификация по структурным признакам	23
4.6. Классификация по макроструктуре (агрегатному состоянию)	23
4.7. Классификация твердых материалов по количеству фаз и масшта	абу
неоднородностей структуры	23
4.8. Классификация твердых материалов по микроструктуре	24
4.9. Классификация материалов по атомно-молекулярной структуре	25
Раздел 2. Строение материалов	26
Глава 1. Элементарные частицы	26
Глава 2. Атомное ядро	31
2.1. Общие положения	31
2.2. Строение атомных ядер	33
2.2.1. Размер атомного ядра и плотность ядерного вещества	33
2.2.2. Энергия связи нуклонов в ядре	34
2.2.3. Ядерные силы	38
2.2.4. Механический, магнитный и электрический моменты атомного ядра	39
2.2.5. Модели строения атомного ядра	41
2.3. Радиоактивность атомных ядер	46
2.3.1. Количественные характеристики радиоактивных превращений	48
2.3.2. Виды радиоактивных превращений	50
2.3.3. Радиоактивные изотопы	60
Литература	64
Глава 3. Электронная оболочка атома	66

3.1. Система квантовых чисел электронов атома	66
3.2. Запись электронной конфигурации атома	68
Электронные подуровни	71
Глава 4. Природа взаимодействия химических частиц	74
4.1. Химическая связь	74
4.1.1. Общие представления о химической связи (метод валентных связей)	74
4.1.2. Параметры химических связей и химических частиц	81
4.1.3. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентных связей	84
4.1.4. Явление "гибридизации атомных орбиталей" при образовании химических св	язей 84
4.1.5. Методы определения строения химических частиц	85
4.2. Межмолекулярное взаимодействие	103
4.2.1. Водородные связи	103
4.2.2. Ван-дер-Ваальсовы связи	103
4.3. Строение и физические свойства макровещества	104
Литература	104
Глава 5. Строение кристаллических тел	106
5.1. Общие характеристики кристаллической решетки	106
5.2. Узловые плоскости. Индексы Миллера (hkl)	110
5.3. Число формульных единиц в элементарной ячейке соединения	111
5.4. Дефекты в кристаллических телах	112
5.5. Программа курса "Строение кристаллических тел"	115
Литература	116
Глава 6. Стеклообразное состояние вещества	117
6.1. Физическая природа стекла	118
6.2. Химическая природа неорганических стекол	121
6.3. Структурные теории стеклообразования	124
5.3.1. Критерии отношения радиусов Гольдшмидта	124
5.3.2. Гипотеза Захариасена – гипотеза беспорядочной сетки	125
5.3.3. Критерий "смешанной связи" – критерий Смекала	127
<ol> <li>5.3.4. Критерий электроотрицательности – критерий Стенворда</li> </ol>	127
6.4. Кинетическая теории стеклообразования	129
Литература	130

## Предисловие

Среди приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, а также критических технологий Российской Федерации (см. часть I, глава 3) большинство позиций так или иначе связаны с получением новых материалов с заданными полезными свойствами. Это требует от современного высшего образования России в части точных и естественных наук сориентировать подготовку специалистов таким образом, чтобы последние кроме фундаментальных знаний имели и навыки проведения поисковых исследовательских работ в области материаловедения. Другими словами это означает, что современный студент-химик и учащийся в аспирантуре должны преломлять получаемые знания через призму конкретных практических задач. Это, в свою очередь, требует и от преподавателей вузов так подойти к составлению рабочих учебных программ, чтобы каждый рассматриваемый раздел заканчивался формулировкой основных принципов приложения сообщенных сведений к практике.

В этом плане предлагаемое издание должно помочь читателю осознать, каким образом те или иные разделы химических и других естественно-научных знаний вплетаются в структуру науки, называемой материаловедение. Далее будет дана более подробная характеристика материаловедения. Здесь же хотелось бы ограничиться только указанием на то обстоятельство, что данная дисциплина имеет несколько иные корни, чем традиционные для классических университетов науки, такие, как, например, физика, химия, биология и минералогия. Материаловедение по своему происхождению скорее инженерная наука, т.е. она выделилась из того, что раньше принято было называть техника. Разумеется, и прежде, и особенно сейчас граница между наукой и техникой практически неразличима, т.к. инженерия активно использует научные методы познания, а классические науки являются основой для создания новых технических достижений, тесно переплетаясь с ними.

В данной части пособия рассматриваются сведения, касающиеся общих вопросов и истории материаловедения, а также дается изложение наиболее важных с точки зрения автора сведений о строении веществ и материалов.

Вторая часть пособия посвящена общим свойствам материалов, третья часть — методам получения и свойствам отдельных групп материалов — черных и цветных металлов и сплавов, керамики, полимеров, композитов и т.п. В четвертой части проводится обзор основных методов исследования и анализа, применяемых в материаловедческой практике.

В каждом разделе приведен список литературы, которая была использована для его подготовки и рекомендуется для более детального изучения темы.

Все замечания и пожелания по содержанию и оформлению учебного пособия автор примет с благодарностью и постарается учесть в последующих изданиях.

# РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

*Материаловедение* — это наука, изучающая связь между структурой и свойствами материалов, а также их изменения при внешних воздействиях.

*Материалы* - совокупность вещественных предметов, которые человек преобразует в продукты труда.

В решении материаловедческих задач можно выделить следующие этапы: постановка задачи получения материала с заданными характеристиками (свойствами) выбор состава предполагаемого материала прогноз строения (структуры) материала, исходя из его состава прогноз свойств материала, исходя из его строения получение материала и проверка совпадения его свойств с требуемыми корректировка состава и метода получения материала (если необходимо).

В сокращенном виде эта последовательность следующей схемой:

"задача ightarrow состав ightarrow структура ightarrow свойство ightarrow применение ightarrow уточнение/совершенствование"

*Структура материала* – совокупность устойчивых связей материала, обеспечивающих его целостность и сохранение основных свойств при внешних и внутренних изменениях.

Свойство материала – философская категория, которая отражает различие или общность данного материала с другими, которые обнаруживаются при их сравнении. Свойством можно также считать отклик объекта на внешнее воздействие.

Материаловедение условно разделяют на теоретическое и прикладное. Первое рассматривает общие закономерности строения материалов и процессов, происходящих в них при внешних воздействиях. Оно базируется на достижениях физики, химии, минералогии, биологии и других наук. При этом материаловедение выполняет интегрирующую роль для перечисленных наук и техники, обобщая их достижения в практическом аспекте и доводя до воплощения в конкретные полезные изделия. Эта связь, не столь очевидная в прошлом, сегодня указывает эффективные направления в создании материалов и разработке способов производства, удовлетворяющих растущим техническим и экономическим требованиям. Задача прикладного материаловедения — изыскание оптимальных структуры и технологии переработки материалов при изготовлении конструкций, деталей машин и других предметов.

*Технология* - совокупность методов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материала или полуфабриката, осуществляемых в процессе

производства. Рациональный выбор материалов и технологии их переработки в изделия предопределяет возможность эксплуатации изделий в течение заданного времени, т.е. материаловедение позволяет составлять научно обоснованный прогноз изменения свойств материалов при эксплуатации.

Условия эксплуатация материалов с каждым годом становятся все более жесткими вследствие роста объемов производства, загрязнения и повышения агрессивности окружающей среды, Активное вмешательство человека в природные процессы обусловило внимание науки к защите окружающей среды, выявлению и использованию вторичных ресурсов. Решение этой проблемы средствами материаловедения имеет важнейшую экономическую и общественную направленность.

## ГЛАВА 2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

История развития материалов диалектически связана с историей развития общества. Стремление совершенствовать материалы во все исторические эпохи было вызвано желанием людей улучшить свою жизнь. Наименование исторических этапов по названиям «сделавших эпоху» материалов (древний, средний и новый каменные века, меднокаменный, бронзовый, железный века) явно отражает их значение в развитии человечества.

Первыми материалами, которые человек использовал в первозданном виде, были камень и кость. Возникновение технологии обработки камня стало первой технической революцией. Зарождение сельского хозяйства потребовало переработки сельскохозяйственного сырья во все более сложные изделия. Первое общественное разделение труда произошло с выделением скотоводства и земледелия в самостоятельные отрасли производства. Были разработаны технологии обработки древесины, шкур животных и обжига глины, которые образовали новые основы производства. Техническими достижениями эпохи неолита стали плавление и литье меди, а также цветная керамика — терракота, майолика, фаянс и др. В 3-м тысячелетии до н. э. с открытием оловянной бронзы камень потерял свое значение как материал для орудий производства.

В ранний бронзовый век, когда было освоено литье металлов с модифицирующими добавками, в историю техники вступила металлургия. По мере расширения и дифференцирования добычи и переработки руды, методов плавления металлов связанная с этим деятельность стала функцией специалистов. С истощением запасов меди люди перешли к освоению железа, которое доминирует среди материалов начиная с XI—X вв. до н. э. Одновременно на Ближнем Востоке, Средиземноморье и в Китае появились устройства для обработки материалов, приводимые в действие с помощью животных. Совершенствовалась технология переплавки металлических руд: использование древесного угля позволило повысить температуру переработки до 900 °C. Загрязненный шлаком полуфабрикат очищали путем прокаливания и ковки, получая кузнечное железо. Большую известность получила сталь, которую изготавливали мастера древней Индии. Крушение Римской империи в V в. н. э. и последующие столетия застоя замедлили прогресс техники и многих областей общественной жизни в Европе.

Новая эпоха в развитии материалов началась со 2-го тысячелетия н. э., что было обусловлено широким использованием для привода машин энергии падающей воды. С

появлением воздуходувок стало возможно нагревать металл в горнах до температур, превышающих температуру плавления железа, перерабатывать расплав в ковкое железо, очищать металлы от примесей. Эти достижения в области производства материалов определили уровень производительных сил общества на протяжении многих веков.

Рост потребления металлических изделий и недостатки древесного угля как источника энергии для плавления руд привели к поиску новых технологий, направленных на увеличение производительности выплавки металлов. В середине XVIII в. вместо древесины был применен каменный уголь и разработан процесс пудлингования - передела чугуна в малоуглеродное железо на поду печи. Открытие коксования каменного угля способствовало ускоренному развитию металлургии.

Быстрыми темпами развивалась русская металлургия в начале XVIII в. - в эпоху Петра I. Урал стал ведущим горно-металлургическим районом России, уральское железо с маркой «старый соболь» считалось лучшим в Европе. В последующие годы в России постоянно увеличивалась добыча полезных ископаемых (прежде всего металлических руд), расширялось производство металлов и изделий из них, развивалась наука о металлах. Большой вклад в разработку теоретических основ металлургии внес М. В. Ломоносов (1711 - 1765), издавший первый в России учебник горнозаводского дела. П. П. Аносов (1797 - 1851) разработал научные основы получения высококачественной литой стали, раскрыл утерянный в средние века секрет изготовления булатной стали.

Возрастание спроса на машины, прежде всего текстильные, привело к возникновению в развитых европейских странах в середине XVIII в. машиностроения как отрасли промышленности. Уровень материаловедения того времени ограничивал возможности развития машин немногочисленной группой материалов, освоенных мануфактурным производством. Промышленная революция XVIII - XIX вв. привела к превращению ручных мануфактур в фабричную систему использования машин, кардинально изменила уровень техники и технологии материалов. В XIX в. расплавленный в конвертере чугун был впервые превращен в сталь. Изобретение трех процессов производства стали, названных по имени их создателей, - бессемеровского (1856 г., английский металлург Г. Бессемер), мартеновского (1864 г., француз П. Мартен) и томасовского (1878 г., англичанин С. Томас) - завершило этот замечательный этап в истории материалов.

Становление материаловедения как прикладной пауки произошло на рубеже XVIII и XIX вв., когда рост материалоемких отраслей промышленности достиг таких объемов, что дальнейший прогресс в них без научных обобщений и рекомендаций стал немыслим. В XIX в. завершилась специализация материаловедения как технической науки,

относящейся к машиностроению. Одновременно она достигла теоретического уровня естественных наук, переплетясь с их прикладными областями - кристаллографией, металлофизикой, оптикой и др.

Важным этапом в развитии материаловедения стало открытие Д. И. Менделеевым в 1869 г. периодического закона химических элементов. Знаменательным событием в науке о материалах было открытие Д. К. Черновым (1839 - 1921) критических точек фазовых превращений стали. Замечательный вклад в металловедение внесли зарубежные ученые: немецкий металлург А. Ледебур, изучавший структурное состояние железоуглеродистых сплавов; английские физики, открывшие химические соединения с ионным типом связей - Ф. Лавес и электронные - В. Юм-Розери; немецкий физик М. Лауэ, впервые применивший рентгеновские лучи для изучения кристаллов; основатели металлографических исследований Г. Сорби и А. Видманштеттен; немецкий физико-химик Г. Тамман, известный пионерскими исследованиями в области стеклообразного состояния вещества, теории кристаллизации, гетерогенного равновесия, и другие.

Рост объема коксования каменного угля в XIX в. привел к накоплению большого количества каменноугольной смолы. Проблему использования этого продукта решил в 1856 г. английский химик У. Г. Перкин, разработавший способ получения из смолы красящего вещества — мовеина. После открытия в 1865 г. бензола началось развитие химии углерода и новой отрасли промышленности, вырабатывавшей вначале только красители и медикаменты, а с начала XX в. - множество синтетических машиностроительных материалов.

Изобретение В конце XIX В. двигателя внутреннего сгорания, развитие автомобилестроения, железнодорожного транспорта авиации стимулировали исследования по улучшению материалов и методов их обработки. Весомый вклад в развитие металлургии внесли русские инженеры М. К. Курако (1872 - 1920) -основатель школы русских доменщиков, В. Е. Грум-Гржимайло (1864 - 1928) - создатель физикохимических основ сталеплавильного процесса, теории прокатки и калибровки стали. Высокий авторитет завоевала отечественная научная школа физико-химического анализа сплавов и твердых растворов, которую основал Н. С. Курнаков (1860 - 1941). Фундаментальные труды А. А. Байкова (1870 - 1946) легли в основу теории структурных превращений в металлах. Работы Н. И. Беляева (1877 - 1920) явились существенным вкладом в создание легированных сталей в России. Зарождение технологии электросварки связано с изобретениями русских инженеров Н. Н. Бенардоса, предложившего в 1882 г. способ электродуговой сварки металлов с помощью угольных электродов, и Н. Г.

Славянова, разработавшего в 1888г. метод сварки металлическим электродом с предварительным подогревом изделия.

Конец XIX в. ознаменован крупными открытиями, которые привели к созданию принципиально новых технологий, машин и приборов. В 1872 г. А. Н. Лодыгиным изобретена лампа накаливания, в 1883 г. Т. А. Эдисоном открыта термоионная эмиссия, а в 1888 г. А.Г. Столетовым и Г. Герцем - фотоэлектрический эффект. Началось производство электронно-вакуумных приборов, стимулировавшее прогресс вакуумной техники и технологии. Одновременно возникла и развивалась технология сжижения газов, послужившая толчком к созданию криогенной техники. Эти достижения стали возможны благодаря разработке специальных герметизирующих материалов.

В 1861 г. русский химик А. М. Бутлеров создал и обосновал теорию химического строения веществ, а позднее разработал основные принципы получения полимеров из низкомолекулярных неорганических соединений. В 1909 г. С. В. Лебедев синтезировал из диена полимер, сходный с натуральным каучуком. В начале XX в. бельгийский химик Л. Бакеланд, изучив реакции между фенолом и формальдегидом, получил новый материал, названный бакелитом, который стал первым продуктом промышленности пластических масс. «Железный пек» окончательно ушел в прошлое. Как символ роли железа в развитии общества к открытию Всемирной парижской выставки в 1898 г. была построена знаменитая Эйфелева башня.

Научно-техническая революция, начавшаяся в конце 40-х годов XX века, интенсифицировала дальнейшее развитие материаловедения. Быстрый рост научных знаний привел к новым воззрениям на строение вещества. Были разработаны новые типы материалов: сверхпроводники, электрическое сопротивление которых при охлаждении ниже критической температуры обращается в ноль; полупроводниковые материалы, электропроводность которых при комнатной температуре имеет промежуточное значение между электропроводностью металлов и диэлектриков; синтетические алмазы, полученные из графита и углеродсодержащих веществ, и др.

Благодаря работам ученых СССР обогатились знания о структуре, свойствах и технологии получения традиционных материалов машиностроения. М.Л. Павлов (1863 - 1958) внес фундаментальный вклад в теорию доменного процесса и расчет доменных печей. Под руководством И.П. Бардина (1883 - 1960) в СССР были разработаны непрерывная разливка стали и кислородно-конвертерный процесс. Новую технологию коксования углей предложил П.П. Чижевский (1873 - 1952). А. М. Самарин (1902 - 1970) внес большой вклад в теорию электрометаллургии стали и ферросплавов, вакуумную

металлургию. Фундаментальные труды по электросварке Е.О. Патона (1870 - 1953) определили главные направления технологии этого процесса. С 60-х годов XX века интенсивно развивается высокоскоростная кристаллизация металлов, позволившая на порядок повысить их прочность, кардинально улучшить магнитные свойства, сопротивление коррозии и др. Разработаны новые технологические методы упрочнения металлов путем пластического деформирования, совмещенного с термической обработкой (термомеханическая обработка). П.Л. Ребиндер (1898 - 1972) развил представления о молекулярном механизме действия поверхностно-активных веществ, разработал основы их применения в технологических процессах. Быстро растет число сплавов, обладающих специфическими свойствами: противокоррозионными, особыми магнитными, «памятью» механической формы и т.д.

Развиваются исследования в области синтеза и переработки полимеров, направленные на улучшение их механических свойств, повышение стойкости к воздействию сред и высоких температур. Долгое время верхняя граница термостойкости пластмасс не превышала 100 - 120°C, что существенно ограничивало их применение. Основы создания термостойких полимеров были заложены К.А. Андриановым (1904 - 1978), показавшим в 1937 г., что система атомов Si - О может быть использована для построения главной цепи полимерных молекул. Аналогичные исследования коллектива академика В.В. Коршака (1908 - 1988) привели в 40-х годах к синтезу термостойких фенольных смол. Основатель советской школы физико-химии полимеров В.А. Каргин (1907 - 1969) исследовал связь между их структурой и свойствами, разработал методы модификации полимерных материалов. Существенное расширение номенклатуры пластмасс и промышленных технологий их получения достигнуто благодаря развиваемым советскими учеными представлениям о механизме цепных реакций окисления углеводородов и ионной полимеризации. Значительный вклад в различные области материаловедения полимеров внесли зарубежные ученые Ф. Джейл, Л. Манделькерн, Х. Марк, Дж. Ферри, П. Флори, Р. Хувипк, Т. Хайяши и др.

Одно из главных направлений современного материаловедения - получение композиционных материалов путем сочетания разнородных компонентов. Прогресс технологий обработки и модификации материалов позволил применить традиционные природные материалы (базальты, диабазы, древесину) в жестких условиях эксплуатации современной техники. Перед учеными поставлена задача разработки материалов, обладающих неизвестным ранее сочетанием свойств, направленно изменяющих свои структуру и свойства в соответствии с условиями эксплуатации.

В 1956 г. в СССР зарегистрировано открытие, названное избирательным переносом при трении. Через несколько лет группой советских ученых было открыто явление сверхнизкого трения материалов, подверженных радиационной бомбардировке в вакууме. За этими открытиями последовало совершенствование триботехнических материалов, применение которых позволило снизить огромные потери от износа машин.

Достижения материаловедения в значительной мере способствовали освоению космоса. Этапом па этом пути явилась разработка в 50 - 60-х годах XX века электромеханических систем герметизации. У истоков технологии производства материалов в космосе стояли С.П. Королев (1906 - 1966) и А.Т. Туманов (1909 - 1976). Родилась новая область материаловедения - космическое материаловедение, задачами которого являются разработка технологий формирования и обработки материалов в специфических условиях невесомости, прогнозирование свойств материалов в космосе и др. Для современного этапа научно-технической революции характерно быстрое развитие материаловедения: за ничтожно малый по сравнению с историей человечества промежуток времени в технике освоено большинство известных материалов.

#### ГЛАВА 3. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Создатели техники всегда стремились, чтобы новые изделия по эффективности и качеству превосходили известные. В настоящее время эта тенденция проявляется особенно ярко, поскольку в лучших образцах техники реализованы последние достижения науки. Стремление создателей машин увеличить рабочие давления, скорости и температуры, снизить массу изделий, приходящуюся па единицу создаваемой или передаваемой мощности, обусловило тесную зависимость работоспособности машин от достижений материаловедения.

Развитие многих областей современной техники связано с применением высокопрочных материалов. В XX в. прочность известных до этого основных машиностроительных материалов возросла в 8 - 10 раз, напряжения, при которых происходит разрушение высокопрочных сталей, превышают  $10^3$  МПа. Производятся нитевидные монокристаллы в виде «усов» с совершенной структурой, которые не разрушаются при напряжении  $10^4$  МПа. Перед наукой стоит проблема сделать высокопрочные материалы столь же надежными и недорогими, как рядовые металлы.

Производство и потребление сверхтвердых материалов, к которым относят многие твердые сплавы, карбиды, бориды, технические алмазы и др., в значительной мере характеризуют промышленный потенциал и техническую мощь страны. Эти материалы настолько тверды и хрупки, что не поддаются обработке традиционными методами. Технологические трудности удалось преодолеть, используя явление *сверхпластичности*, когда заготовкам из твердых материалов можно придавать нужную форму путем деформирования под давлением  $10^3 \div 10^5$  МПа.

Тенденция машиностроения к уменьшению эффективной массы изделий, т. е. массы, приходящейся на единицу мощности или производительности машин, обусловливает необходимость разработки материалов, в которых высокая прочность сочетается с малой плотностью. Примером таких материалов служат сплавы магния и лития, изделия из которых по сопротивлению деформированию превосходят конструкции той же массы из стали и титана. Они нашли применение в авиации, при строительстве ракет и космических кораблей. В качестве легких заполнителей силовых конструкций, демпфирующих, теплои звукоизолирующих элементов в современной технике используют большую группу газонаполненных материалов.

В некоторых материалах при тепловом воздействии обнаруживается «эффект памяти» Восстановление первоначальной формы пластически деформированного образца в

результате нагревания. Механизм этого явления обусловлен структурными превращениями материала. Основную группу материалов пот класса составляют сплавы на основе титана. В настоящее время их используют в раскрывающихся под действием солнечного тпла антеннах космических кораблей.

Переход авиации на реактивные двигатели придал актуальность проблеме создания материалов, выдерживающих механические нагрузки при высоких температурах. Резервы высокотемпературной прочности сплавов на основе железа, никеля, алюминия и других металлов ограничены и фактически исчерпаны. Это связано с тем, что температура эксплуатации многих деталей двигателей достигла 1200°C и приблизилась к температурам плавления сплавов. Так, верхний предел рабочих температур рядовых сталей не превышает 770°C, сплавов никеля и кольбата - 1100°C и т. д. До недавнего времени низкие значения высокотемпературной прочности сталей были барьером для дальнейшего развития двигателестроения, поскольку эксплуатационные характеристики двигателей прямо зависят от температуры газов в турбине. В настоящее время эта проблема решена путем переработки металлов в гранулы методом высокоскоростной кристаллизации и последующего прессования гранул в изделия. Высокоскоростная кристаллизация происходит в результате быстрого охлаждения расплава, приводящего к образованию микрокристаллов исключительно малых размеров или даже аморфных материалов. При высоких температурах прочность мелкокристаллических и аморфных сплавов в 1,5 раза выше, чем сплавов, полученных по традиционной технологии.

Изучаются перспективы использования керамических деталей в двигателях внутреннего сгорания. Целью такого применения керамики является возможность повышения рабочей температуры в камере сгорания при одновременном снижении массы агрегата, что приводит к повышению КПД двигателя.

В 1954 г. в СССР была пущена первая в мире атомная электростанция. Путь, пройденный с тех пор ядерной энергетикой, характеризуется постоянным улучшением параметров термодинамических циклов атомных электростанций. Это стало возможным благодаря появлению новых материалов в жидкой фазе, которые используют в качестве теплоносителя, обладающего стойкостью к действию окислительной газовой среды при высоких температурах.

Криогенная техника, обеспечивающая получение и использование температур ниже - 150°С, решает многие проблемы производства, связанные со сжижением газов и разделением газовых смесей, прежде всего воздуха. Ее достижения обусловили разработку полупроводников, которые применяются в энергетике при изготовлении

сверхпроводящих соленоидов, электрических машин с обмотками из сверхпроводящих материалов. В перспективе создание сверхпроводящих трансформаторов, линий электропередач, сверхсильных магнитов, необходимых для удержания плазмы при термоядерной реакции, и т. д.

Резко возросли требования к чистоте материалов. До недавнего времени чистые материалы соответствовали определениям *технически чистые* (содержание основного компонента - 99.9%) или *химически чистые* (99.99%). Теперь в атомной энергетике необходимы сверхчистые уран и торий (например, примесь бора в уране не должна превышать  $10^{-5}$  %). Еще более высокие требования к чистоте материалов в полупроводниковой технике: норма примесей в большинстве материалов - менее  $10^{-11}$  %. Потребителями сверхчистых материалов стали квантовая электроника (рабочие элементы лазеров), космическая техника (солнечные батареи, топливо и т. д.). У многих сверхчистых материалов обнаружены неожиданные свойства. Так, железо и цинк, которые легко поддаются коррозии, в очищенном виде успешно противостоят ей; считавшиеся твердыми и хрупкими хром, титан, вольфрам, молибден и другие тугоплавкие металлы после глубокой очистки становятся податливыми, и их можно прокатывать в фольгу.

Ужесточение технико-экономических требований к материалам и ограниченность сырьевых ресурсов Земли обусловили рост потреблении традиционных материалов на новом технологическом уровне в сочетании с усиливающими их элементами из более прочных материалов. Использование таких материалов, получивших название композиционных, способствует повышению работоспособности техники, снижению себестоимости продукции, организации гибких производств. Не все предпосылки к росту потребления композиционных материалов благоприятны. Производство некоторых из них связано с опасностью для здоровья людей на рабочих местах, создает дополнительные проблемы защиты окружающей среды. Разработка и внедрение стратегий, позволяющих извлекать максимальную выгоду из этого направления материаловедения, является важной задачей.

Актуальной проблемой стала защита материалов от химического взаимодействия с окружающей средой, агрессивность которой существенно возросла вследствие усиления производственной деятельности человека. Колоссальных размеров достигли затраты на ликвидацию последствий изнашивания материалов в машинах. Знание закономерностей старения материалов, т.е. происходящего во времени изменения их структуры и свойств, необходимо для принятии мер по стабилизации свойств материалов и прогнозирования работоспособности объектов техники.

Ценность разработкам и исследованиям в области материалов придает тот факт, что некоторые из разработанных технологий являются так называемыми "генеративными", то есть, порождающими принципиально новые направления создания ранее неизвестных типов изделий, либо образцов техники новых поколений.

Не вызывает сомнения также тесная связь между использованием новых материалов и конкурентной способностью промышленной продукции. Уровень разработки новых материалов в различных странах мира, составленный по данным экспертов США и стран Западной Европы, приведен в табл. 1.

Таблица 1. Относительный уровень разработки новых материалов

Наименование материалов	Страны	Япония	Россия и	Прочие
	НАТО		страны СНГ	страны
Конструкционные материалы	++++	++++	++++	++
Высокотемпературные материалы	++++	+++	++++	++
Материалы для защиты от	++++	+++	+++++	++
электромагнитных излучений и				
бронематериалы				
Электронные, магнитные и оптические	++++	++++	++	++
материалы				
Материалы со специальными	++++	++++	+	++
свойствами и биомолекулярные				
материалы				

Из табл. 1 следует, что Россия имеет паритет со странами НАТО в области создания конструкционных и высокотемпературных материалов, а также брони и технологий защиты от электромагнитных излучений. В то же время следует признать значительное отставание России в разработках широкого спектра, так называемых, функциональных материалов, определяющих прогресс электронной, энергетической, биомолекулярной и других важнейших областей науки и техники.

К функциональным материалам, как правило, относят:

- аморфные материалы, для получения которых необходимо охлаждать металлы со скоростью более миллиона градусов в секунду, после чего они приобретают структуру стекла и удивительное сочетание физикомеханических и химических свойств;

- "интеллектуальные" или "умные" материалы, характерной особенностью которых является способность "запоминать", отслеживать и возвращать деформацию и форму конструкции;
- интерметаллические материалы;
- композиционные материалы на металлической, полимерной или углеродной матрице;
- ультрадисперсные и нанофазные материалы, элементарный размер фрагментов структуры в которых составляет менее сотых и тысячных долей микрона;
- алмазоподобные сверхтвердые пленки;
- функционально-градиентные покрытия и др.

Особенность новых и новейших материалов, в отличие от традиционных, состоит в их более тесной взаимосвязи с технологией переработки в изделие. В ряде случаев процесс изготовления материалов и изделия из него составляет единое целое.

Большое число технологических методов обработки и технологических процессов (например, реактивная и инжекционная формовка, экструзия, сверхпластичная формовка, высокоскоростное охлаждение, порошковая металлургия, лазерные технологии, высокоэнергетическое ионноплазменное напыление и другие) интенсивно развивались в последние годы и в начале XXI века будут определять рынок высокотехнологичного оборудования.

О тенденциях развития мирового рынка новых материалов с 1980 по 2000 г. свидетельствуют данные табл. 2, которые убедительно указывает на преобладающие темпы роста новейших материалов по сравнению с традиционными.

Таблица 2. Прогноз развития мирового рынка новых материалов

Новые материалы	Средние ежегодные темпы роста
	получения материалов с 1980 до 2000 г., %
Новые чугуны и стали	2.3
Цветные сплавы и новые металлы	3.8
Композиционные материалы	8.7
Конструкционная керамика	13.9
Функциональные материалы	12.0

За последние годы в США стали использоваться тысячи марок новых и новейших материалов. Общий объем поставок материалов в США в стоимостном отношении

составил примерно 400 млрд. долл, включая 60 - 70 млрд. долл. или 1.5% от национального валового продукта на новые материалы.

Вклад новейших конструкционных и функциональных материалов в стоимость перспективных видов вооружений и глубоководной техники составляют от 40 до 85%. Они являются опорной базой модернизации электроники, подводных лодок и новых типов кораблей и судов, ракетнокосмической техники и авиации.

В США на НИОКР в области материалов на протяжении последних 10 лет федеральное правительство выделяло более 1 млрд. долл. Ежегодные расходы частных фирм на эти цели составляют 5-6 млрд. долл. Предполагается, что в самолетах пятого и последующих поколений весовая доля перспективных композиционных материалов может достичь 65 - 70%.

Наблюдается тенденция создания таких материалов, в которых сочетаются эксплуатационные возможности сразу нескольких функциональных элементов готовых изделий, в том числе электронных и функционально-градиентных материалов. Материалы такого рода находят применение в стелс-технологии и в системах демпфирования. На базе функциональных металлических материалов с высокой каталитической способностью в США и России проектируются гиперзвуковые орбитальные самолеты XXI века.

Таким образом, даже такое краткое описание современных достижений и проблем материаловедения и технологии производства материалов свидетельствует, что эти научные дисциплины находятся в стадии революционных перемен и входят в число ключевых факторов научно-технического прогресса. В заключение этой главы приводим документы, которые в ближайшие годы будут в значительной мере определять развитие материаловедческих исследований в Российской Федерации.

#### Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в РФ

Код	Наименование
01	Безопасность и противодействие терроризму
02	Живые системы
03	Индустрия наносистем и материалов
04	Информационно-телекоммуникационные системы
05	Перспективные вооружения, военная и специальная техника
06	Рациональное природопользование
07	Транспортные, авиационные и космические системы
08	Энергетика и энергосбережение

#### Перечень критических технологий Российской Федерации

Код	Наименование		
01	Базовые и критические военные, специальные и промышленные		
	технологии		
02	Биоинформационные технологии		
03	Биокаталитические, биосинтетические и биосенсорные технологии		
04	Биомедицинские и ветеринарные технологии жизнеобеспечения и		
	защиты человека и животных		
05	Геномные и постгеномные технологии создания лекарственных средств		
06	Клеточные технологии		
07	Нанотехнологии и наноматериалы		
08	Технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла,		
	безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим		
	ядерным топливом		
09	Технологии биоинженерии		
10	Технологии водородной энергетики		
11	Технологии механотроники и создания микросистемной техники		
12	Технологии мониторинга и прогнозирования состояния атмосферы и		
	гидросферы		
13	Технологии новых и возобновляемых источников энергии		
14	Технологии обеспечения защиты и жизнедеятельности населения и		
	опасных объектов при угрозах террористических проявлений		
15	Технологии обработки, хранения, передачи и защиты информации		
16	Технологии оценки ресурсов и прогнозирования состояния литосферы и		
	биосферы		
17	Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов		
18	Технологии производства программного обеспечения		
19	Технологии производства топлив и энергии из органического сырья		
20	Технологии распределенных вычислений и систем		
21	Технологии снижения риска и уменьшения последствий природных и техногенных катастроф		
22	Технологии создания биосовместимых материалов		
23	Технологии создания интеплектуальных систем навигации и управления		

24	Технологии создания и обработки композиционных и керамических		
	материалов		
25	Технологии создания и обработки кристаллических материалов		
26	Технологии создания и обработки полимеров и эластомеров		
27	Технологии создания и управления новыми видами транспортных систем		
28	Технологии создания мембран и каталитических систем		
29	Технологии создания новых поколений ракетно-космической,		
	авиационной и морской техники		
30	Технологии создания электронной компонентной базы		
31	Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки,		
	распределения и потребления тепла и электроэнергии		
32	Технологии создания энергоэффективных двигателей и движителей для		
	транспортных систем		
33	Технологии экологически безопасного ресурсосберегающего производства и переработки сельскохозяйственного сырья и продуктов питания		
34	Технологии экологически безопасной разработки месторождений и добычи полезных ископаемых		

# ГЛАВА 4. КЛАССИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

## 4.1. Классификация материалов по этапу переработки

Материал (объект)	Пример	Вторичное сырьё
Объект природы	Растущее дерево	-
Первичное сырьё	Бревно	Ветки
Полуфабрикат	Доска неструганная	Опилки
Готовый продукт	Доска струганная	Стружки, обрезки

В ходе процесса переработки кроме целевого продукта, как правило, образуются отходы. Однако, то, что считается отходами для одного производственного цикла, может служить сырьем для другого. В этом случае такие материалы являются вторичным сырьем.

## 4.2. Классификация материалов по их назначению

Виды материалов	Примеры материалов
конструкционные	бетон
электротехнические	провода, сердечники трансформаторов
триботехнические	смазки
(материалы, используемые в узлах трения)	
инструментальные	стальные резцы для токарного станка
рабочие тела	вода рек на гидроэлектростанциях,
	тормозная жидкость
топливо / окислитель	ацетилен / кислород
	(пламя для сварки металлов)
технологические (вспомогательные)	клеи, герметики

# 4.3.Классификация материалов по наиболее важным для определенных условий свойствам или их совокупности

Свойство	Примеры материалов	
Электропроводимость	проводники, полупроводники,	
	диэлектрики	
Магнитная восприимчивость	диа-, пара-, ферромагнетики	
Теплопроводность	теплоизоляционные материалы,	
	огнеупоры	
Коррозионная устойчивость	покрытия, легирующие добавки	

#### 4.5. Классификация материалов по условиям применения материала

Условия применения материала	Примеры материалов
Время	матрица для захоронения ядерных отходов
Температура	огнеупорные кирпичи
Среда	коррозионная защита
Электрическое и магнитное поля	провода, сердечники трансформаторов
Электромагнитное и корпускулярное	защита ядерных реакторов
излучения	
Давление	сталь для изготовления баллонов
Большая скорость, ускорение	корпус космического корабля

#### 4.5. Классификация по структурным признакам

Выделяют несколько уровней данной классификации, которые соответствуют разным уровням организации вещества материалов.

### 4.6. Классификация по макроструктуре (агрегатному состоянию)

Газы – тела, не имеющие постоянных формы и объёма.

Жидкости – тела, не имеющие постоянной формы, но имеющие постоянный объём.

Твердые тела – тела, имеющие постоянные форму и объём.

Жидкие кристаллы, пленки и покрытия, микро- и наноструктуры – переходные формы обладающие признаками различных агрегатных состояний.

# 4.7. Классификация твердых материалов по количеству фаз и масштабу неоднородностей структуры

Виды материалов	Примеры материалов
Простые материалы - образованы одним	стекло, чистые металлы, гипс
веществом	
Сплавы - материалы с однородной структурой,	эвтектические сплавы –
образовавшиеся в результате затвердевания	многофазные системы (олово –
расплава химически разнородных веществ	свинец);
	сплавы / твердые растворы -
	однофазные системы (золото –
	медь)
Композиты – многофазные материалы с	бетонный блок с арматурой
неоднородной макроструктурой	

# 4.8. Классификация твердых материалов по микроструктуре

Твердые тела				
Кристаллические		Некристаллические		
Монокристаллы	Поликристаллы (поликристаллический порошок)	Стекла	Частичноупорядо ченные	Аморфные тела (аморфный порошок)
ювелирный алмаз (бриллиант)	мел, металлы и сплавы	оконное стекло, полимеры	каучуки, резина, биополимеры	сажа, аморфные полупроводники и сплавы
		The state of the s		
Объект характеризуется <i>ориентированным дальним порядком</i> в расположении структурных единиц вещества материала	Объект характеризуется неориентированным дальним порядком	' '	тотсутствует, т.е. в расположении стра	
ориенти Вдоль любого отрезка (ориентира), рованн соединяющего две любые точки на ый разных гранях дальни на расстояниях, много больших й межатомных (сотни ангстрем) порядок имеется периодичность в расположении структурных единиц вещества материала	Заданный вид упорядоченности наблюдается на достаточно больших участках, но направление ориентира меняется на границах блоков	Заданный вид	упорядоченности х, т.е. направление	наблюдается на ориентира с таким

# 4.9. Классификация материалов по атомно-молекулярной структуре

Данную классификацию проводят в соответствии с видом структурных единиц вещества материала и характера (особенностей связей) между этими единицами.

Структурные единицы вещества материала				
Атом	Ионы	Молекулы	Макромолекулы	
ы				
Алмаз	NaCl	Лед (вода)	Полиэтилен	

Тип связей (взаимодействия) между структурными единицами вещества материала					
Ковалентная	СВЯЗЬ	Ионна	Металлическа	Водородна	Ван-
Ковалентна	Ковалентна	я связь	я связь	я связь	дер-
я неполярная	я полярная				ваальсов
					а связь
алмаз (С)	карбид	хлори	медь, железо,	Лед (Н2О)	Сухой
	кремния (SiC)	д натрия	металлические		лед
		(NaCl)	сплавы		$(CO_2)$

# РАЗДЕЛ 2. СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Каждая из наук выделяет в окружающем нас материальном мире определённую совокупность объектов, которые являются предметом её исследования. При рассмотрении строения материалов ключевым являются понятия *химическая и физическая материя*. К ним причисляют объекты, отвечающие приведенной ниже схеме.

элементарные частицы

 $\downarrow$ 

атомные ядра

.1.

атомные кристаллы  $\leftarrow$  атомы  $\rightarrow$  молекулы  $\rightarrow$  молекулярные кристаллы (стекла, жидкости, газы)

Конечные элементы этой схемы отвечают понятию *макровещество*. Далее последовательно рассмотрены элементы этой схемы, которые позволяют составить целостное представление о строении материи, что служит основой успешного прогноза свойств веществ исходя из их состава.

## ГЛАВА 1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Исторически термин элементарные частицы был введен для неделимых частиц материи, из которых состоят атомы. Сначала таковыми считались электроны и протоны. Затем были открыты нейтроны. Впоследствии к элементарным частицам причислили фотоны – кванты электромагнитного поля, а также нейтрино – частицы, образующиеся в результате радиоактивного распада ядер. Экспериментальные исследования показали, что в столкновениях выше перечисленных частиц достаточно высокой энергии образуются частицы новых типов. К настоящему времени обнаружено множество разновидностей микрочастиц.

K элементарным частицам современная физика относит все микрочастицы, за исключением атомных ядер с массовым числом больше единицы. Исследования на современных ускорителях (суперколлайдерах) показали, что большинство элементарных частиц обладает внутренней структурой. Однако такие частицы, как электрон, позитрон и нейтрино имеют размеры менее  $10^{-18}$  м и, видимо, являются действительно элементарными.

Классификация элементарных частиц (табл. 1) базируется на классификации

фундаментальных взаимодействий. Физике известны гравитационное, электромагнитное, слабое и сильное взаимодействия. Гравитационное взаимодействие является самым универсальным, ему подвержены все объекты во Вселенной. Для классификации элементарных частиц (ввиду их малых масс) принципиальное значение имеют только три последних взаимодействия.

Наиболее многочисленное множество элементарных частиц составляют *адроны*. Это частицы, которые обладают способностью участвовать в сильном взаимодействии. Следует иметь в виду, что адроны участвуют и в других взаимодействиях: в гравитационном — из-за наличия массы, в электромагнитном — из-за наличия электрического заряда и/или магнитного момента (см. п. 2.2.4), в слабом — по причинам, изложенным ниже. Но для всех адронов доминирующим является именно сильное взаимодействие. К адроном относятся нуклоны — протоны и нейтроны.

Адроны подразделяют на *мезоны* и *барионы* по величине собственного момента импульса – *спина* (см. п. 2.2.4). К мезонам относятся адроны с нулевым или целым спиновым квантовым числом, к барионам – с полуцелым спиновым квантовым числом.

Таблица 1. Классификация элементарных частиц (фрагмент)

Тип	Частицы, участвующие во всех		Частицы, не	е участвующие в	
взаимодействия	видах взаимодействий (адроны)		сильных взаимодействиях		
частиц					
Группа	барионы	мезоны	лептоны	векторные	
				бозоны	
Спиновое	полуцелое	целое	полуцелое	целое	
квантовое число		(или нулевое)		(или нулевое)	
Примеры	нуклон	π-мезон	электрон,	фотон	
	(протон,		позитрон,		
	нейтрон)		нейтрино		

В ходе экспериментальных исследований было обнаружено, что адроны обладают рядом сохраняющихся величин, которые, по аналогии с электрическим зарядом, тоже были названы *зарядами*. К настоящему времени известны *барионный*, *странный*, *очаровательный и красивый заряды*. Все эти величины целочисленные и для их сумм выполняются определенные законы сохранения. Численные значения этих параметров адронов сведены в таблицы, с которыми можно ознакомиться в специализированных курсах физики элементарных частиц.

Все адроны обладают внутренней структурой. Однако их можно называть элементарными, т.к. их невозможно разделить на составные части. Согласно современным представлениям адроны содержат истинно элементарные частицы – кварки. Сильным взаимодействием кварки связаны внутри адронов. Экспериментальные исследования показали, что кварки имеют определенные физические характеристики (электрический заряд, спин, барионный заряд, странность, очарование, прелесть и другие), Переносчиками сильного взаимодействия являются другие элементарные частицы – глюоны, аналогично тому, как переносчиками электромагнитного взаимодействия являются фотоны. Характер межкваркового взаимодействия таков, что они не могут вылетать из адронов в свободном виде. Это свойство получило название конфайнмент.

Согласно современной теории, должно существовать шесть различных типов кварков (u, d, s, c, b, t), причем для существования первых пяти обнаружены веские экспериментальные доказательства. Теория, описывающая строение и процессы взаимодействия адронов на основе кварк-глюонной структуры, называется квантовой хромодинамикой.

Множество короткоживущих адронов (т.н. *резонансов*), которых экспериментально обнаружено более сотни, представляют собой *возбужденные состояния* кварковых систем и не являются новыми элементарными частицами.

Среди частиц, не участвующих в сильных взаимодействиях, выделяется семейство *лептонов*, которое содержит шесть истинно элементарных частиц: электрон, мюон, таулептон, электронное нейтрино, мюонное нейтрино и тау-нейтрино. Все эти частицы участвуют в слабом взаимодействии, а заряженные лептоны — дополнительно в электромагнитном взаимодействии.

Лептоны подразделяются на три пары, каждая из которых состоит из заряженного лептона (электрона, мюона или тау-лептона) и соответствующего нейтрино. Каждая пара лептонов обладает своим характерным параметром – лептонным зарядом. Таким образом, существуют три различных лептонных заряда.

Элементарными частицами также являются фотон (переносчик электромагнитного взаимодействия) и промежуточные бозоны  $(W^{\pm}, Z^{0}$  – переносчики слабого взаимодействия).

Теоретическая физика предполагает существование семейства векторных калибровочных бозонов, существование которых предстоит подтвердить экспериментально.

Фотон, электрон, протон, нейтрино и их античастицы являются стабильными. Прочие элементарные частицы характеризуются конечным средним временем жизни и способом распада. Нестабильные частицы имеют средние времена жизни в диапазоне от 15.5 мин. для нейтрона до  $10^{-24}$  сек. для некоторых резонансов.

Замечательной особенностью элементарных частиц является то, что почти для каждой из них существует аналог, отличающийся от данной только знаками всех своих зарядов. Примером являются электрон и позитрон. Такие пары называются античастицы. У нейтрона существует античастица – антинейтрон, который от нейтрона отличается знаком барионного заряда. Аналогично, у каждого вида нейтрино существует соответствующее антинейтрино, которое отличается знаком лептонного заряда. Античастицы не существует у фотона – частицы, у которой все заряды равны нулю.

При столкновении частицы с её античастицей происходит *аннигиляция*. Обе частицы исчезают, а возникают новые частицы, общая сумма зарядов которых равна нулю. При этом энергии возникших частиц, их количество и их разновидности ограничиваются только законами сохранения. В подавляющем числе случаев в результате аннигиляции образуются фотоны — частицы с нулевой массой покоя. Обратным по отношению к аннигиляции процессом является *рождение частиц* и их античастиц из квантов поля. Например, фотон с энергией, превышающей удвоенную энергию покоя электрона, может исчезнуть, образовав пару, состоящую из электрона и позитрона.

Во всех взаимодействиях элементарных частиц выполняются законы сохранения энергии, импульса и момента импульса, которые связанны с симметрией пространствавремени. Кроме этого, в процессах взаимодействия элементарных частиц выполняется ещё ряд законов сохранения.

Строгим является *закон сохранения* электрического *заряда* — суммарные электрические заряды частиц до взаимодействия и после взаимодействия совпадают. Аналогично строго выполняются *законы сохранения барионного и лептонных зарядов*. В частности, а во всех процессах изменение количества барионов должно сопровождаться точно таким же изменением числа антибарионов.

Для других зарядов (странного, очарованного, красивого) законы сохранения выполняются только в сильных и электромагнитных взаимодействиях и нарушаются в слабых. Это типичные примеры нестрогих законов сохранения. К ним также относятся законы сохранения изоспина и его проекции, зарядового сопряжения, комбинированной четности и т.д., о которых можно узнать в подробных курсах физики элементарных частиц.

Среди элементарных частиц наибольший интерес для химиков представляют нуклоны (протон и нейтрон) и электрон, т.к. химическую материю можно представить состоящей из этих частиц. Параметры этих трех частиц в значительной степени определяют свойства атомов химических элементов.

## ГЛАВА 2. АТОМНОЕ ЯДРО

#### 2.1. Общие положения

*Атом* — электронейтральная частица, состоящая из ядра и электронной оболочки. Изолированный атом обладает приблизительно сферической симметрией.

Атомное ядро — центральная положительно заряженная часть атома. Ядро состоит из нуклонов, которые могут находиться в двух состояниях — протонном (протон имеет положительный заряд) и нейтронном (нейтрон электронейтрален). Ядра, состоящие из чётного (нечётного) числа протонов и четного (нечётного) числа нейтронов, называют чётно-чётными (нечётно-нечётными). Ядра, состоящие из чётного (нечётного) числа протонов и нечетного (чётного) числа нейтронов, называют чётно-нечётными (нечётно-чётными). Иначе говоря, первое слово относится к протонам, второе — к нейтронам.

Электронная оболочка атома – совокупность электронов атома.

Электрические заряды протона и электрона равны друг другу по абсолютной величине и противоположены по знаку ( $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$  Кл). Эти величины приняты за единичный положительный (+e) и отрицательный (-e) электрические заряды соответственно. В ядрах атомов может содержаться от 1 до ~110 протонов. В Объединённом институте ядерных исследований (г. Дубна Московской области) уже синтезированы ядра, содержащие 114 и 116 протонов.

На каждый протон в атомном ядре приходится, как правило,  $1 \div 3$  нейтрона. У ядер легких атомов (с химическими номерами  $Z \le 20$ ) число протонов почти всегда равно числу нейтронов. С ростом химического номера количество нейтронов, приходящихся на один протон, возрастает.

Сумма числа протонов (Z) и нейтронов (N) в ядре называется массовым числом (A), т.е. A=Z+N. Символом Z можно обозначать также заряд частицы, если он выражен в элементарных зарядах.

*Химический элемент* — совокупность атомов с одинаковым числом протонов в ядре (зарядом ядра). Названия и символы известных на сегодняшний день химических элементов приведены в Периодической системе Д.И. Менделеева. Порядковый номер элемента в этой таблице совпадает с числом протонов в ядрах атомов этих элементов.

Определенный тип атомных ядер, содержащий Z протонов и N нейтронов (N = A - Z), имеет называние *нуклид*. Нуклиды и элементарные частицы обозначаются своим символом вида " $\frac{A}{7}$ X", где "X" - символ химического элемента или частицы.

Примеры:  $\frac{16}{8}$ О (О – символ химического элемента кислорода, ядро атома которого содержит 8 протонов; 16— сумма числа протонов и нейтронов в ядре).

 $\frac{1}{1}$ р и  $\frac{1}{0}$ n - символы протона и нейтрона соответственно.

Изотопы химического элемента — атомы с одинаковым числом протонов (зарядом ядра) и различным числом нейтронов. Пример:  ${16\atop 8}$ О и  ${17\atop 8}$ О ( $Z_1$ = $Z_2$ =8). Химические свойства изотопов элемента и их соединений одинаковы, так как химическая активность определяется строением электронной оболочки атома. Физико-химические свойства изотопов и их соединений (температуры плавления, кипения и т.п.) несколько различаются, в основном из-за различия масс атомов.

 $\it Изобары$  — атомы различных химических элементов с одинаковым массовым числом. Пример:  $^{40}_{19}$  K и  $^{40}_{20}$  Ca (A<sub>1</sub>=A<sub>2</sub>=40).

*Изотоны* - атомы различных химических элементов с одинаковым числом нейтронов. Пример:  $^{40}_{19}$  K и  $^{41}_{20}$  Ca (N<sub>1</sub>=N<sub>2</sub>=21).

 ${\it Ядерные}\ {\it изомеры}\ -\ {\it ядра}\ {\it одного}\ {\it изотопа},\ {\it различающиеся}\ {\it энергией}\ {\it и}\ {\it некоторыми}$  другими ядерными характеристиками (например, спином). Пример:  ${119\over50}{\rm Sn}\ {\it u}\ {119\over50}{\rm Sn}^*.$  Ядро  ${119\over50}{\rm Sn}\ {\it haxoдится}\ {\it в}\ {\it основном}\ {\it состоянии}\ ({\it c}\ {\it минимально}\ {\it возможной}\ {\it энергией}),\ {\it a}\ {\it ядро}$   ${119\over50}{\rm Sn}^*$  — в  ${\it возбужденном}\ {\it состоянии}.$  Переход ядра из  ${\it возбужденного}\ {\it состояния}\ {\it в}$  основное сопровождается испусканием фотона ( $\gamma$ -кванта).

Количество атомов, электронов, протонов и других частиц (молекул, радикалов и т.д.), с которыми на практике приходится иметь дело химикам, очень велико. Поэтому для измерения количества таких частиц принято использовать единицу, которую называют *моль*. За один моль принимается количество частиц, равное числу атомов в 12 граммах изотопа углерода с массовым числом 12 ( $\frac{12}{6}$ C). Эту величину называют *число Авогадро*  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

Массы химических частиц крайне малы, если измерять их в граммах, килограммах и т.п. Поэтому для выражения масс частиц используют специальную единицу измерения – *атомную единицу массы* (а.е.м.). Это масса, равная 1/12 массы атома изотопа углерода

 $^{12}_{6}$ С (1а.е.м. =  $1.66\cdot10^{-24}$  г =  $1.66\cdot10^{-27}$  кг). Массы атомов, выраженные в а.е.м., называют относительной атомной массой ( $A_r$ ).

Значения  $A_r$  химических элементов приведены в Периодической системе. Они численно совпадают с массой одного моля данных атомов, выраженной в граммах.

В природе атомы практически всех химических элементов представлены смесью нескольких изотопов, имеющих из-за различия числа нейтронов и различные  $A_r$ . Поэтому в Периодической системе приведено значение, полученное усреднением величин  $A_r$  этих изотопов. Для определения этого среднего значения  $A_r$  берут некоторое количество природной смеси изотопов массой m (например, 100 грамм), определяют массу каждого изотопа в смеси ( $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  ...) и проводят расчет по формуле:

$$A_r$$
(элемента) =  $\frac{A_{r1} \cdot m_1 + A_{r2} \cdot m_2 + A_{r3} \cdot m_3 + \dots}{m}$  (1)

Отношение  $m_1/m$  и т.п. есть *массовая доля компонента смеси* ( $\omega_1$ ), сумма массовых долей всех компонентов смеси равна 1.

Пример. Химический элемент кислород (80) представлен в природе тремя изотопами:

В результате расчета по формуле (1) получаем А<sub>г</sub> элемента равно 15.9993 а.е.м.

Задача

Укажите, какие нуклиды среди нижеприведенных являются

- а) изотопами одного химического элемента,
- б) изобарами
- в) изотонами.

$$\frac{96}{37}$$
Rb,  $\frac{115}{50}$ Sn,  $\frac{178}{72}$ Hf,  $\frac{120}{55}$ Cs,  $\frac{178}{77}$ Ir,  $\frac{83}{37}$ Rb

#### 2.2. Строение атомных ядер

#### 2.2.1. Размер атомного ядра и плотность ядерного вещества

Предполагается, что ядра атомов имеют форму шара, поэтому их размер выражают их *радиусом*. Согласно экспериментальным данным радиус ядра можно рассчитать по приближенной формуле

$$R = 1.2 \cdot 10^{-15} \cdot \sqrt[3]{A} \text{ (M)}. \tag{2}$$

 $<sup>^{17}</sup>$ O (A<sub>r</sub>=16.9993 a.e.m.,  $\omega$ =0.0004),

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>O (A<sub>r</sub>=17.9992 a.e.m.,  $\omega$ =0.0020).

Значение  $10^{-15}$  метра используют для измерения ядерных расстояний и называют ферми.

Плотность ядерного вещества всех изотопов очень близка и примерно одинакова во всех точках ядра ( $\sim 10^{17}$  кг/м<sup>3</sup>). Её рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{\frac{M_a - Z \cdot m_e}{4}}{\frac{4}{3} \cdot p \cdot R^3}$$
 (3)

, где M — масса ядра, V — объём ядра,  $M_a$  - масса атома,  $m_e$  — масса покоя электрона. Заметим, что так как масса электрона  $m_e = 0.91 \cdot 10^{-30}$  кг, то массой электронной оболочки  $Z \cdot m_e$  можно пренебречь по сравнению с массой атома).

#### Задача

Рассчитайте радиус ядра и плотность ядерного вещества атома урана-238.

$$M(^{238}U) = 238.050760$$
 a.e.m.

Решение

1. 
$$R = 1.2 \cdot 10^{-15} \cdot \sqrt[3]{238} \approx 7.4 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

Для сравнения — радиус атома урана составляет  $\sim 10^{-10}$  метра, т.е. он примерно в десять тысяч раз больше радиуса ядра.

Значение  $10^{-10}$  м является удобной величиной для измерения размеров атомов и межатомных расстояний в молекулах. Поэтому эта величина принята в качестве внесистемной единицы и называется *ангстрем* (Å).

2. 
$$\rho = \frac{238.05 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}{\frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (1.2 \cdot 10^{-15} \cdot \sqrt[3]{A})^3} = 2.4 \cdot 10^{17} \text{ kg/m}^3$$

Для сравнения - плотность металлического урана-238 составляет  $\sim 1.9 \cdot 10^4~{\rm kr/m}^3$ , т.е. в десять тысяч миллиардов раз меньше плотности ядерного вещества.

#### 2.2.2. Энергия связи нуклонов в ядре

Важнейшей причиной, приводящей к образованию атомных ядер, является понижение энергии при объединении нуклонов. Энергией связи ядра  $E_0$  называется энергия, которую надо затратить для разделения ядра на составляющие нуклоны без

сообщения им дополнительной кинетической энергии. Энергию связи нуклонов в ядре рассчитывают по соотношению (4).

$$E_0 = \Delta m \cdot c^2 \tag{4}$$

Величина  $\Delta m$  — это изменение массы системы при образовании ядра из изолированных и неподвижных нуклонов:

$$\Delta m = Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n - M \tag{5}$$

, где  $m_p$ ,  $m_n$  – массы покоя протона и нейтрона, с – скорость света в вакууме.

Энергию атомных процессов принято измерять в мегаэлектрон-вольтах.

1 МэВ =  $1.6 \cdot 10^{-13}$  Дж, т.к. по определению 1 эВ это энергия, которую приобретает электрон, ускоренный разностью потенциалов 1 вольт, т.е. 1 эВ =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Во многих справочниках приведены не массы ядер изотопов, а массы их атомов  $(M_a)$ , Массу ядра можно рассчитать формулой:

$$M = M_a - Z \cdot m_e \tag{6}$$

, где  $m_e$  — масса покоя электрона.

Ввиду того, что  $M_a >> Z \cdot m_e$ , величину  $\Delta m$  можно представить приближенной формулой

$$\Delta m \approx Z \cdot m_H + (A - Z) \cdot m_n - M_a \tag{7}$$

, где  $m_H$  - масса атома водорода ( $^1H$ ).

Более информативной величиной при сравнении устойчивости ядер является удельная энергия связи  $^*E_0$  (в расчете на один нуклон):

$$^*E_0 = \frac{E_0}{A}$$
. (8)

Вид зависимости  $^*E_0$  от массового числа (т.е. от количества нуклонов в ядре) показан на рис. 1.

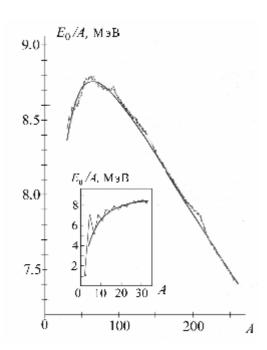


Рис.1. Зависимость удельной энергии связи от массового числа

Как видно из рисунка, эта зависимость  $^*E_0(A)$  имеет ряд особенностей. Её левый склон круче правого. Для легких ядер характерны всплески удельной энергии связи в случае четного содержания протонов и нейтронов (например, чётно-чётные ядра  $^4_2$  Не и  $^{16}_8$ O), что свидетельствует об их особой устойчивости. При A>20 величина удельной энергии связи  $^*E_0$  лежит в сравнительно узком интервале значений  $7.4 \div 8.8$  МэВ.

Максимум кривой  $^*E_0(A)$  приходится на ядра с массовым числом  $A \approx 60$ . Эта область соответствует, в основном, ядрам изотопов Fe и Ni. В направлении тяжелых элементов спад кривой происходит сравнительно медленно. У самых тяжелых ядер величина  $^*E_0$  составляет ~7.5 MэB.

Спад кривой  $^*E_0(A)$  в области правее максимума является основой получения энергии в ядерных реакторах деления и при взрывах ядерных боеприпасов (урановых и плутониевых). Левый склон графика зависимости  $^*E_0(A)$  в области легких ядер обуславливает возможность экзоэнергетических реакций термоядерного синтеза, протекающих в звездах и при взрывах термоядерных бомб.

Например, в ядерных реакторах под действием нейтронов идет ядерная реакция деления ядер  $\frac{235}{92}$ U на осколки с массовыми числами, более близкими к максимуму кривой  $^*E_0(A)$ .

$$\frac{235}{92}$$
U +  $\frac{1}{0}$ n  $\rightarrow \frac{96}{37}$ Rb +  $\frac{136}{55}$ Cs + 4  $\frac{1}{0}$ n + Q

По уравнению реакции можно вычислить энергетический эффект такой реакции:

$$Q \approx 235 \cdot {^*E_0}(\frac{235}{92}\text{U}) - 96 \cdot {^*E_0}(\frac{96}{37}\text{Rb}) - 136 \cdot {^*E_0}(\frac{136}{55}\text{Cs}) \approx 200 \text{ M} \Rightarrow \text{B}.$$

Для сравнения заметим, что при "сгорании" в ядерном реакторе 1 грамма урана-235 выделяется столько же энергии, сколько при сгорании 2.5 тонн антрацита (углерода).

Задача

Рассчитать энергию связи нуклонов в ядре изотопа урана-238.

$$M_a(^{238}U) = 238.050760$$
 a.e.m.

 $m_p = 1.007276$  a.e.m.

 $m_n = 1.008665$  а.е.м.

Решение

1.  $\Delta m = Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n - M = 92 \cdot 1.007276 + (238-92) \cdot 1.008665 - (238.050760 - 92 \cdot 0.000549) = 1.934230 a.e.m.$ 

Если пренебречь массой электронной оболочки и выполнить расчет по формуле (7), то получится значение  $\Delta m = 1.883722$  а.е.м.).

Вычисленная величина  $\Delta m$  составляет примерно 1% от массы ядра.

Для перевода массы  $\Delta m$  в систему "СИ" умножим полученное значение на переводной коэффициент:

$$\Delta m = 1.934230 \cdot 1.660540 \cdot 10^{-27} = 3.211866 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}.$$

2. 
$$E_0 = \Delta m \cdot c^2 = 3.211866 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 2.890680 \cdot 10^{-10}$$
 Дж

Вычислим удельную энергию связи ядра урана-238

$$^*E_0 = \frac{E_0}{A} = \frac{2.890680 \cdot 10^{-10}}{238} = 1.214571 \cdot 10^{-12}$$
Дж =  $7.580756 \cdot 10^6$  эВ  $\approx 7.6$  МэВ

(При представлении ответа в МэВ достаточно указанной точности).

В ряде справочников для нуклидов (атомных ядер) приводится дефект масс, т.е. величина

$$\Delta M = M_a - A. \tag{9}$$

Из  $\Delta M$  должны выражаться в а.е.м. Для вычисления энергии связи  $E_0$  ядер и энергий ядерных реакций целесообразно пересчитать дефект масс  $\Delta M$  в его энергетический эквивалент  $\Delta Mc^2$ . Эта величина выражается в килоэлектронвольтах или мегаэлектронвольтах. Массе в 1 а.е.м. соответствует энергия покоя 931501.59 кэВ. К сожалению, еще не изжита традиция вместо массы указывать ее энергию покоя. В качестве примера приведен следующий фрагмент справочной таблицы (табл. 2).

Таблица 2. Энергетический эквивалент дефектов масс некоторых нуклидов

Z	N	A	Частица	ΔМ, кэВ
0	1	1	n	8071.431
1	0	1	Н	7289.034
92	146	238	U	48307.0

В последнем столбце данной таблицы приведены, строго говоря, не дефекты масс  $\Delta M$ , а их энергетические эквиваленты  $\Delta Mc^2$ .

Энергию связи ядра можно вычислить как разность энергетических эквивалентов дефектов масс суммы нуклонов ( $\Delta M_p$  и  $\Delta M_n$ ) и ядра  $\Delta M_g$ :

$$E_0 = (\Delta M_A - (Z \Delta M_p + (A - Z) \cdot \Delta M_n)) c^2$$
(10)

Для ядра <sup>238</sup>U, пользуясь данными вышеприведенной таблицы, получим:

$$E_0(^{238}\text{U}) = 92.7289.034 + 146.8071.431 - 48307.0 = 1800713$$
 кэВ

Разделив величину  $E_0(^{238}\text{U})$  на количество нуклонов получим удельную энергию связи ядра:  $^*E_0 \approx 7.6 \text{ M} \Rightarrow \text{B}.$ 

# 2.2.3. Ядерные силы

Взаимодействие нуклонов в ядре осуществляется посредством *ядерных сил*. Они обусловлены фундаментальным сильным взаимодействием и представляют собой особый тип сил, отличающийся от электромагнитных, слабых и гравитационных. Энергия ядерных сил и кулоновского взаимодействия протонов в ядре определяет суммарную энергию связи нуклонов E<sub>0</sub>. Гравитационное взаимодействие нуклонов пренебрежимо мало из-за малой массы нуклонов. Слабое взаимодействие также не дает заметного вклада в межнуклонные силы, а обуславливает некоторые ядерные процессы, которые описаны ниже.

Ядерные силы характеризуются рядом свойств.

Являются силами притяжения.

Являются *короткодействующими*, т.е. действуют на расстояниях, сопоставимых с размерами нуклонов ( $\sim 10^{-15}$  м), и превосходят действие всех остальных известных сил.

Являются насыщаемыми, т.е. каждый нуклон может взаимодействовать с ограниченным числом других ближайших к нему нуклонов.

Проявляют зарядовую независимость, т.е. ядерные силы не зависят от электрического заряда частиц.

Содержат нецентральную компоненту, а их потенциал не имеет сферической симметрии.

Имеют обменный характер, т.е. при столкновениях внутри ядра нуклоны могут обмениваться зарядами и другими физическими характеристиками.

Все сложные свойства ядерных сил в принципе должны объясняться в рамках кварковой теории (квантовой хромодинамики). Однако механизм межнуклонного взаимодействия может быть успешно описан приближенной теорией Юкавы. Согласно этой теории, межнуклонное притяжение возникает в процессе обмена нуклонов  $\pi$ -мезонами. Пи-мезоны — это адроны с нулевым барионным зарядом и массой около 300 масс электрона. Существуют  $\pi$ -мезоны трех разновидностей: положительные, отрицательные и нейтральные, поэтому при обмене такими мезонами возможны взаимопревращения протонов и нейтронов.

### 2.2.4. Механический, магнитный и электрический моменты атомного ядра

Физические свойства атомов и атомных ядер описываются квантовой теорией, и некоторые из них не имеют макроскопических аналогий. Например, из-за такого фундаментального закона физики, как соотношение неопределенности движение нуклонов по определенным орбитам становится невозможным. Также физически некорректным является представление вращения нуклона вокруг своей оси. Однако, закон сохранения момента импульса остается справедливым и в микромире. Каждый нуклон атомного ядра обладает моментом импульса, который по аналогии с классической физикой называется *орбитальным*. Модуль орбитального момента импульса нуклона в атомном ядре может принимать только дискретные значения

$$\begin{vmatrix} \mathbf{r} \\ L \end{vmatrix} = \mathbf{h} \sqrt{l(l+1)} \tag{11}$$

, где  $\hbar$  — постоянная Планка, равная  $1.0546\cdot 10^{-34}$  Дж·с. Орбитальное квантовое число l может быть равно:  $0, 1, 2, \dots$ 

Кроме того, каждый нуклон, независимо от своего состояния внутри ядра обладает собственным момента импульса (*спином*), модуль которого равен

$$\begin{vmatrix} \mathbf{s} \\ \mathbf{s} \end{vmatrix} = \mathbf{h}\sqrt{s(s+1)} \tag{12}$$

, где квантовое число s является константой (равно  $\frac{1}{2}$ ). ... Спин ( $\frac{1}{2}$ ) имеют и свободные нуклоны, находящиеся вне атомного ядра.

Сумма спина  $\overset{\mathbf{1}}{S}$  и орбитального момента  $\overset{\mathbf{1}}{L}$  нуклона называется *полным моментом импульса*  $\overset{\mathbf{1}}{j}$  нуклона. Суммарный *момент импульса ядра*  $\overset{\mathbf{1}}{J}$  образуется сложением

полных моментов импульса всех нуклонов. Модуль момент импульса ядра квантуется по закону, аналогичному (11) и (12):

$$\begin{vmatrix} \mathbf{I} \\ J \end{vmatrix} = \mathbf{h} \sqrt{J(J+1)} \tag{13}$$

Значения квантового числа J существенно зависят от состава ядра. У чётно-чётных ядер J=0, у нечётно-нечётных ядер число J целое: 1, 2, 3 ... Для чётно-нечётных и нечётно-чётных ядер квантовое числа J принимает полуцелые значения: 1/2, 3/2, 5/2 ...

Постоянно происходящее движение протонов внутри ядра можно представить как наличие локальных электрических токов, каждый из которых создает магнитное поле. Иначе говоря, протоны в ядре обладают магнитным моментом. Эксперименты показали, что наличие спинов у нуклонов обуславливает существование дополнительно собственных магнитных моментов у этих частиц. Сумма отдельных моментов дает магнитный момент ядра M. Модуль этого вектора можно представить в виде соотношения

$$M = g \cdot \mu_{\mathfrak{R}} \cdot J \tag{14}$$

, где 
$$\mu_{\text{м}} = \frac{e\mathbf{h}}{2m_{P}c}$$
 – мдерный магнетон, величина  $g$  – безразмерный коэффициент.

Магнитный момент чётно-чётных ядер равен нулю. Экспериментальные исследования показали, что величины магнитных моментов ядер с  $J \neq 0$  имеют порядок ядерного магнетона  $\mu_{\rm s}$ . Это значит, что магнитные моменты нуклонов в ядре в основном компенсируют друг друга. Для приближенного вычисления магнитных моментов чётнонечётных и нечётно-чётных ядер используют *однонуклонное приближение*. В этом приближении предполагается, что магнитные моменты ядер обусловлены движением одного или нескольких «валентных» нуклонов около остальной части ядра, состоящей из чётного числа нуклонов, векторная сумма спиновых и орбитальных моментов которых равна нулю.

Электрический заряд протонов в ядре может быть распределён неравномерно. Мерой отклонения этого распределения от сферической симметрии служит *квадрупольный электрический момент ядра*  $Q_{\rm g}$ . Распределение заряда в ядре представляется в виде эллипсоида вращения. Для ядра, вытянутого вдоль направления вектора спина, квадрупольный электрический момент  $Q_{\rm g}$  положителен; для ядра, сплющенного в этом направлении,  $Q_{\rm g} < 0$ . При сферическом распределении заряда в ядре  $Q_{\rm g} = 0$  (это имеет место при спине ядра, равного 0 и ½ в единицах  $h/2\pi$ ).

Ядра, обладающие магнитным M или электрическим моментом  $Q_{\mathfrak{A}}$  взаимодействуют с внешними магнитными или электрическими полями, что приводит к изменению энергии ядра.

Ядро с магнитным моментом  $M \neq 0$  во внешнем магнитном поле B приобретает дополнительную энергию, равную

$$E_m = -M_Z B \tag{15}$$

, где  $M_Z$  — проекция магнитного момента на направление поля B. Как следствие, состояния ядра с различными значениями проекции  $M_Z$  получают различные энергии. При определенном значении квантового числа J магнитный момент может иметь 2J+1 различных проекций:

$$M_Z = g \cdot \mu_{\mathfrak{A}} \cdot M_J \tag{16}$$

, где квантовое число  $M_J$  пробегает дискретный ряд значений:  $-J, -J+1, \ldots +J$ .

Говорят, что энергетический уровень ядра расщепляется на (2J+1) магнитных подуровней.

Атомное ядро может поглотить фотон с энергией, равной  $g \cdot \mu_{\mathfrak{A}} \cdot B$  и при этом перейти на другой (более высокий) энергетический подуровень. Следовательно, при облучении вещества атомных ядер потоком фотонов с энергиями

$$\hbar \omega = g \, \mu_{\rm g} \, B \tag{17}$$

должно происходить резонансное поглощение электромагнитного излучения атомными ядрами. Этот эффект называется *ядерный магнитный резонанс*.

Если ядро имеет квадрупольный электрический момент, то вследствие его взаимодействия с внутримолекулярным или внутрикристаллическим электрическим полем также происходит расщепление энергетических уровней ядра на подуровни (эффект Штарка). Соответствующее избирательное поглощение электромагнитного излучения веществом, связанное с переходами атомных ядер между различными штарковскими подуровнями энергии, называется ядерный квадрупольный резонанс.

Спектральные методы исследования, основанные на эффектах ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, являются эффективными приёмами изучения структуры молекул и кристаллов.

# 2.2.5. Модели строения атомного ядра

Полная количественная теория атомного ядра в настоящее время еще не закончена из-за сложного характера межнуклонного взаимодействия. Поэтому для описания определенных совокупностей свойств атомного ядра используют различные модели:

капельную, оболочечную, оптическую, обобщенную и другие. Каждая из них базируется на некоторых постулатах, которые позволяют вычислять те или иные характеристики ядра с приемлемой точностью.

### Капельная модель

В рамках этой модели силы, действующие между нуклонами, рассматриваются как аналог молекулярных сил в капле жидкости. Энергия притяжения нуклонов, обусловленная ядерными силами, соответствует энергии молекулярного притяжения молекул в капле жидкости. Для того чтобы капельную модель использовать для вычисления энергии связи ядра необходимо дополнительно учесть кулоновское отталкивание положительно заряженных протонов. Силы межнуклонного взаимодействия короткодействующие, поэтому нуклоны, находящиеся на поверхности ядра, испытывают одностороннее притяжение ядерными силами внутрь ядра, что характеризуется аналогом коэффициента поверхностного натяжения для жидкостей. Кроме того, на величину энергии связи ядра влияет взаимная ориентация спинов отдельных нуклонов. Результатом расчета по капельной модели является полуэмпирическая формула Вейцзеккера для энергии связи нуклонов в ядре

$$E_0 (M \ni B) = \alpha \cdot A - \beta \cdot A^{2/3} - \gamma \cdot Z^2 \cdot A^{-1/3} - \epsilon \cdot (A/2 - Z)^2 \cdot A^{-1} + \delta \cdot A^{-3/4}$$
 (18)

, где коэффициенты имеют следующие числовые значения:

$$\alpha = 15.75 \text{ M} \cdot \text{B}$$
,  $\beta = 17.80 \text{ M} \cdot \text{B}$ ,  $\gamma = 0.71 \text{ M} \cdot \text{B}$ ,  $\epsilon = 94.80 \text{ M} \cdot \text{B}$ ,

 $\delta = +34 \text{ M}_{3}\text{B}$  для чётно-чётных ядер,

 $\delta = 0$  для чётно-нечётных и нечётно-чётных ядер,

 $\delta = -34 \; \text{МэВ}$  для нечётно-нечётных ядер.

Первое слагаемое (пропорциональное массовому числу) обусловлено короткодействующим характером межнуклонных сил. В результате основой вклад в энергию связи пропорционален числу нуклонов. Второй член в (18) учитывает то, что часть нуклонов находится на поверхности ядра. Как следствие энергия связи уменьшается за счет одностороннего притяжения поверхностных нуклонов. Величина поверхностной энергии пропорциональна площади поверхности ядра и, в соответствии с формулой (2), пропорциональна  $A^{2/3}$  . Третье слагаемое представляет собой энергию кулоновского отталкивания протонов, пропорциональную  $Z^2/r$  или, согласно (2),  $Z^2 \cdot A^{-1/3}$ . Четвертый член формулы (18) обусловлен обменным характером ядерных сил и характеризует увеличение энергии связи при равенстве числа протонов и нейтронов в ядре Z = A - Z =А/2. Последнее слагаемое возникает из-за зависимости межнуклонных сил от взаимной ориентации спинов протонов и нейтронов. Как следствие, устойчивость атомных ядер

убывает в последовательности: чётно-чётные, чётно-нечётные (нечётно-чётные), нечётно-нечётные ядра.

Подсчеты по формуле Вейцзеккера показывают, что в случае легких ядер ( $A \le 40$ ), максимум энергии связи достигается при равенстве числа протонов и нейтронов Z = A - Z = A/2. С ростом массового числа A (из-за квадратичной зависимости третьего члена от числа протонов) максимум энергии связи сдвигается в область Z < A - Z. Иначе говоря, в тяжелых ядрах относительное количество нейтронов в ядре увеличивается с ростом номера химического элемента.

#### Оболочечная модель

Оболочечная модель ядра строится по аналогии с теорией электронной оболочки атома.

В оболочечной модели полагается, что все нуклоны ядра находятся в определенных состояниях, каждое из которых характеризуется четырьмя независимыми квантовыми числами. Первое квантовое число – главное – принимает значения из натурального ряда:  $n = 1, 2, \ldots$  Второе – орбитальное число, введенное в разделе 2.2.4, может иметь значения  $l = 0, 1, \ldots$  Третье квантовое число – j – определяет модуль полного момента нуклона и при фиксированном числе l равняется j = l+1/2 или j = l-1/2. Наконец, четвертое квантовое число -  $m_i$  - пробегает ряд значений:

$$m_i = -j, -j+1, \dots j.$$

Каждому состоянию соответствует определенная энергия. Согласно оболочечной модели, энергия нуклона в первом приближении зависит только от двух квантовых чисел: главного n и орбитального l. Набор состояний с фиксированными значениями n и l называется  $\mu$  нуклонной оболочкой. Нетрудно вычислить, что каждой оболочке принадлежит 2(2l+1) состояний, различающихся квантовыми числами j и  $m_j$  и имеющих одинаковую энергию. Величина энергии резко возрастает с увеличением главного квантового числа n. При фиксированном числе n энергия уменьшается с ростом числа l.

Нуклонные оболочки обозначаются цифрой главного квантового числа и латинской буквой, которое задает орбитальное число, в соответствии со следующей таблицей.

Таблица 3. Обозначения орбитальных квантовых чисел в символах оболочек

орбитальное квантовое число $l$ .	0	1	2	3	4	5	6
символ	S	p	d	f	g	h	i

Например, оболочка с квантовыми числами n=2 и l=1. обозначается 2p.

Нуклоны, как и электроны, имеют спиновое квантовое число, равное 1/2. Для таких частиц выполняется принцип Паули, согласно которому в одном состоянии

(характеризуемом квантовыми числами  $n,\ l,\ j,\ m_j$ ) может находиться не более одной частины.

Две системы состояний – одна для протонов, другая для нейтронов – заполняются нуклонами независимо друг от друга.

В основном состоянии атомное ядро обладает минимально возможной энергией, т.е. у него заполнены состояния оболочек с наименьшей энергией. Порядок заполнения наиболее низкоэнергетических нуклонных оболочек приведен в таблице 4.

Согласно теории, ядра, имеющие только заполненные нуклонные оболочки, обладают повышенной устойчивостью, т.е. имеют повышенную энергию связи, что влечет большую их распространённость в природе. Кроме того, такие ядра имеют сферически симметричное распределение заряда и равный нулю квадрупольный момент.

 Таблица 4. Низкоэнергетические нуклонные оболочки, расположенные

 в порядке возрастания энергии состояний

No	Символ	Число состояний		
оболочки	оболочки	в оболочке		
1	1 <i>s</i>	2		
2	2 <i>p</i>	6		
3	1 <i>d</i>	10		
4	2 <i>s</i>	2		

Предсказания оболочечной модели во многом совпадают с результатами экспериментальных исследований. Наиболее устойчивыми по сравнению с соседними ядрами являются ядра с количеством протонов или нейтронов, равными 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 152. Эти числа были названы *магическими*. Распространенность в природе таких ядер наиболее велика, а квадрупольные моменты их близки к нулю.

Данные таблицы 4 доказывают, что первое магическое число соответствует заполнению оболочки 1s — самой низкоэнергетической. Второе магическое число объясняется заполнением оболочек 1s и 2p, третье — заполнением четырех оболочек 1s, 2p, 1d, 2s. Для объяснения остальных магических чисел требуется усложнить модель и учитывать зависимость энергии состояния от квантового числа j.

Ядра, у которых магическими числами являются Z и N, называются  $\partial важ \partial \omega$  магическими. Эти ядра ( ${}^4_2$  He,  ${}^{16}_8$  O,  ${}^{40}_2$  Ca и др.) обладают повышенной устойчивостью, проявляющейся, в частности, в том, что они являются наиболее распространенными в природе изотопами этих элементов.

Оболочечная модель ядра дает правильные количественные результаты для легких ядер и ядер, находящихся в основном состоянии.

#### Обобщённая (коллективная) модель

Обобщённая модель представляет собой синтез капельной и оболочечной моделей. В ней принимается, что нуклоны ядра движутся в некотором поле, называемом самосогласованным, действующем на каждый нуклон со стороны остальных. Пространственное распределение самосогласованного поля, вообще говоря, полагается несферическим. Это объясняет отклонение формы ядра от сферической, возникновение коллективных вращательных степеней свободы, что позволяет рассчитать энергии возбужденных состояний, величину квадрупольного момента и некоторые другие физические характеристики ядра.

В обобщённой модели одночастичные состояния нуклонов так же, как и в оболочечной, характеризуются четырьмя квантовыми числами. Однако их физический смысл становится более сложным, так как отдельные нуклоны движутся в несферическом поле, и у них не сохраняется орбитальный и полный моменты импульса. В упрощенным варианте обобщённой модели ядро рассматривается состоящим из несферического "остова" и нескольких "валентных" нуклонов, движущихся в поле этого остова.

Оболочечную и капельную модели можно рассматривать как предельные случаи обобщённой модели ядра. Оболочечный аспект обобщенной модели состоит в том, что в ней сохраняют смысл индивидуальные состояния нуклонов и нуклонные оболочки. Вместе с тем физические характеристики состояний определяются не непосредственным взаимодействием нуклонов, а их коллективным взаимодействием, как в капельной модели. Искажения потенциала взаимодействия описываются деформациями поверхности атомного ядра.

Капельный аспект обобщенной модели проявляется при больших возбуждениях ядра, которые характеризуются сильными искажениями самосогласованного поля и значительными деформациями формы ядра. Такие состояния ядра описываются коллективными эффектами без учета состояний отдельных нуклонов. При очень высоких возбужденных состояниях из ядра могут вылетать отдельные нуклоны, что наблюдается в экспериментах. Этот процесс аналогичен испарению молекул из капли жидкости при её перегреве.

#### 2.3. Радиоактивность атомных ядер

Среди всех свойств атомных ядер для химиков наибольшее значение имеет способность ядер ряда изотопов химических элементов самопроизвольно или под воздействием внешних факторов превращаться в ядра с другим составом и

характеристиками. Такое свойство получило название *радиоактивность*. В частности, ядро может распадаться на составные части или испускать фотоны γ-диапазона (γ-кванты).

Процесс превращения ядер исторически принято называть *радиоактивным распадом*, хотя, например, при излучении γ-кванта изменения нуклонного состава ядер не происходит.

Важность для химии явления радиоактивности обусловлена тем, что в процессе радиоактивных превращений, как правило, меняется химический (элементный) состав системы — в образце появляются примеси других элементов. Это, в свою очередь, существенно влияет на физико-химические свойства системы и её поведение в различных условиях. Например, железо, очищенное до высокой степени чистоты (в отличие от неочищенного), длительное время не подвергается коррозии, т.к. даже малые примеси некоторых других элементов приводят к резкому возрастанию скорости окисления железа.

*Естественной* называется радиоактивность, наблюдающаяся у нестабильных изотопов, существующих в природе.

Uскусственной называется радиоактивность, наблюдающаяся у нестабильных нуклидов, полученных человеком в результате ядерных реакций. При этом принимается, что минимальное время жизни ядра, образовавшегося в результате реакции, должно существенно превышать  $10^{-12} \div 10^{-13}$  секунды. Более короткоживущие нуклиды не рассматриваются в химии.

Физические и химические свойства изотопа, ядра которого находятся в одинаковом состоянии, не зависят от пути его получения.

Радиоактивный распад происходит без нарушения законов сохранения массового числа и электрического заряда, т.е. сумма этих величин у частиц, стоящих в левой и правой частях реакций, должна совпадать.

Исходный нуклид называют *материнским*, образующийся – *дочерним*. В сокращенной форме записи реакций радиоактивного распада заряды ядер не приводят, т.к. они фактически указаны символом химического элемента.

Пример. Ядро углерода-16 распадается на ядро углерода-15 и нейтрон, который вылетает из ядра.

$${16 \over 6}{
m C} o {15 \over 6}{
m C} + {1 \over 0}{
m n} \;\; ($$
полная форма записи)

$$^{16} \text{C} 
ightarrow ^{15} \text{C} + \text{n} \quad \text{(сокращённая форма записи)}$$

#### 2.3.1. Количественные характеристики радиоактивных превращений

Радиоактивное превращение ядер описывается *законом радиоактивного распада*, который в интегральной форме записывается в следующем виде:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \tag{19}$$

, где:

 $N_0$  – количество ядер данного изотопа в начальный момент времени (t=0);

t – время, прошедшее с момента t=0 (секунды);

 $N_t$  – количество ядер данного изотопа, оставшееся в образце в момент t;

 $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада, имеющая своё определённое значение для каждого вида радиоактивных изотопов (имеет размерность, обратную размерности времени:  $c^{-1}$ ).

Графически закон (19) иллюстрируется приведённым ниже рисунком.

Физический смысл величины  $\lambda$  вытекает из записи закона радиоактивного распада, представленного в дифференциальной форме:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N_t \tag{20}$$

, где левая часть — скорость распада в данный момент времени, а в правой части указано число радионуклидов в образце в этот момент. Таким образом, величина  $\lambda$  — коэффициент пропорциональности, определяющий скорость распада.

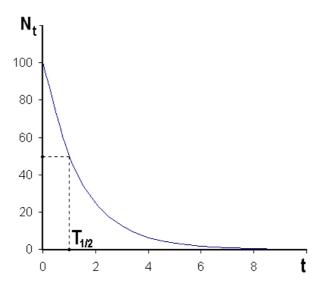


Рис.2. График закона радиоактивного распада

(по оси ординат отложено относительное количество ядер  $N_t/N_0$  в %)

Другой величиной, также характеризующей скорость распада ядер и имеющей более

наглядный смысл, является период полураспада  $T_{\frac{1}{2}}$  — время, за которое распадается половина имевшихся в начальный момент радиоактивных ядер данного изотопа.

Пример. В начальный момент времени имелось  $10^6$  радиоактивных ядер изотопа углерода-10. Его период полураспада равен ~20 секундам.

Через 20 с в образце останется  $0.5\cdot10^6$  таких ядер, ещё через 20 с (всего 40 с)  $0.25\cdot10^6$  ядер и т.д.

Величины λ и Т<sub>1/2</sub> связаны соотношением

$$\lambda \cdot T_{\frac{1}{2}} = \ln 2, \quad \ln 2 \approx 0.693$$
 (21)

, которое получается из закона радиоактивного распада в интегральной форме, если подставить в (19) значение времени, равное  $T_{\frac{1}{2}}$ .

Скорость радиоактивного распада получила собственное наименование — активность. Обозначается она буквой A, но т.к. активность изменяется с течением времени, то к этому символу добавляют подстрочный индекс — t (в общем случае) или  $\theta$  (для начального момента).

$$A_t = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N_t \tag{22}$$

Если умножить левую и правую часть закона радиоактивного распада (19) на постоянную распада  $\lambda$ , то получим формулу, описывающую изменение активности образца с течением времени.

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \tag{23}$$

В системе СИ единицей измерения активности является "беккерель" (Бк). Эта единица измерения получила название в честь Анри Беккереля – ученого, открывшего в 1896 г. явление радиоактивного распада.

Внесистемная, но широко используемая на практике, единица измерения активности – кюри (Ки). Эта единица названа таким образом в честь Марии Складовской–Кюри и Пьера Кюри – учёных, внёсших неоценимый вклад в развитие наших представлений о радиоактивности.

1 Ки 
$$\equiv 3.7 \cdot 10^{10}$$
 Бк

Менее распространёнными единицами являются:

1 резерфорд 
$$\equiv 10^6$$
 Бк

, а также

1 эман 
$$\equiv 3.7 \, \text{Бк/литр}$$
 и 1 махе  $\equiv 13.5 \, \text{Бк/литр}$ 

, которые используются в медицине для характеристики радоновых ванн.

В ряде случаев удобно пользоваться активностью, отнесённой не ко всему образцу, а к единице его массы – удельной активностью.

$$A_t^* = A_t / m \tag{24}$$

, где m – масса образца.

#### 2.3.2. Виды радиоактивных превращений

К настоящему времени известно достаточно большое число видов радиоактивных превращений ядер и накоплен огромный фактический материал на этот счёт. Однако отсутствие полной теории строения ядер не позволяет однозначно предсказывать механизм, вероятность и количественные характеристики радиоактивных превращений для того или иного ядра. В связи с этим для описания различных аспектов радиоактивности применяют различные модели и теории.

Одна из наиболее важных причин радиоактивного распада атомных ядер может быть понята с помощью рис.3.

На диаграмме схематично показано соотношение числа протонов Z и нейтронов N в ядрах изотопов известных на сегодняшний день химических элементов. Каждому элементу соответствует свой вертикальный отрезок, который охватывает диапазон возможных значений N при фиксированном числе Z.

На рис.3. видно, что сплошная линия, проведённая через точки наиболее стабильных изотопов, по мере увеличения числа протонов Z всё больше откланяется вверх от диагонали координатной системы (Z, N). Другими словами с увеличением порядкового номера химического элемента количество нейтронов N ядра увеличивается быстрее по сравнению с количеством протонов Z. Это объясняется тем, что силы кулоновского отталкивания протонов обратно пропорциональны квадрату расстояния и являются дальнодействующими. Напротив, силы межнуклонного притяжения короткодействующие. Как следствие, энергия притяжения нуклонов растет линейно с массовым числом, а энергия отталкивания – квадратично с числом протонов. В результате по мере увеличения числа Z для стабилизации ядра требуется непропорциональное увеличение количества электронейтральных нейтронов, что увеличивает среднее расстояние между протонами и ослабляет их кулоновское отталкивание.

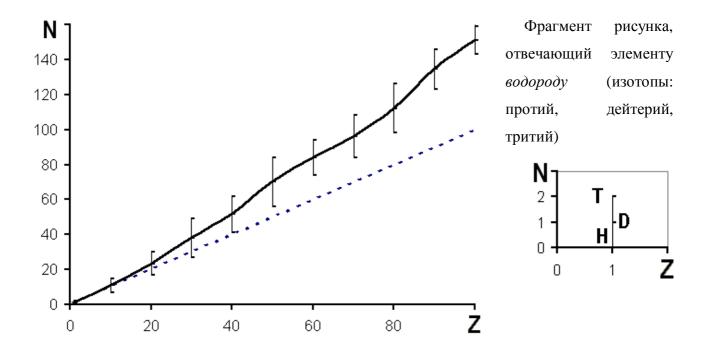


Рис.3. Нуклонных состав изотопов химических элементов (По горизонтали отложено количество протонов Z в ядре, по вертикали – количество нейтронов N=A-Z. Жирная линия проходит через точки стабильных и наиболее долгоживущих радиоактивных изотопов. Штриховая линия обозначает положение на диаграмме нуклидов с равным числом протонов и нейтронов Z=N.)

Ядра изотопов, лежащие выше средней линии стабильности на рис.3, являются нейтроноизбыточными, лежащие ниже – нейтронодефицитными (протоноизбыточными).

Радиоактивные процессы можно интерпретировать как смещение ядер изотопов, находящихся на краях вертикальных отрезков диаграммы рис. 3, к линии наиболее стабильных нуклидов.

При этом гамма-радиоактивность представляет собой вторичный процесс. После радиоактивного превращения дочернее ядро часто образуется в возбужденном состоянии, поэтому происходит снятие ядрами избыточной энергии в виде испускания фотонов высокой энергии.

### Способы снятия избытка нейтронов

# 1. β-радиоактивность (электронный распад)

Этот процесс лишь исторически называется распадом, так как он, в сущности, представляет собой переход одного нуклона ядра из нейтронного состояния в протонное. При этом из-за необходимости сохранения электрического и лептонного зарядов процесс

сопровождается образованием электрона  $e^-$  и электронного антинейтрино ( $\widetilde{\nu}_e$ ), которые вылетают из ядра. Возникновение лептонов свидетельствует о том, что электронный распад происходит за счет слабого взаимодействия. Из-за сравнительно низкой интенсивности этого взаимодействия (по сравнению с сильным взаимодействием) периоды полураспада  $\beta^{(-)}$ —активных ядер в среднем имеют порядок минут и часов.

Реакция превращения нейтрона в протон записывается в виде:

$$n \to p + e^- + \widetilde{\mathsf{V}}_e \tag{25}$$

Период полураспада свободного нейтрона составляет ~ 15 минут.

В результате реакции у нуклида становится на один протон больше и один нейтрон меньше. Следовательно, образуется атомное ядро химического элемента, стоящего в Периодической системе на одну клетку правее. Общий вид реакции электронного распада может быть записан в виде:

$${}_{Z}^{A}Q \rightarrow {}_{Z+1}^{A}T + e^{-} + \tilde{\nu}_{e}$$
 (26)

, где 
$${A \atop Z}Q$$
 – материнское ядро,  ${A \atop Z+1}T$  – дочернее.

Пример:

$$\frac{15}{6}$$
C  $\rightarrow \frac{15}{7}$ N + e<sup>-</sup> +  $\tilde{v}_e$ 

Нетрудно подсчитать, что в последней реакции отношение Z/N увеличивается от 0.67 до 0.88. Иначе говоря, нейтроноизбыточность ядра уменьшилась. Дочернее ядро  $\frac{15}{7}$ N является стабильным.

 $\beta^-$  – радиоактивность наблюдается у нейтроноизбыточных изотопов всех химических элементов.

Энергетическим критерием возможности β-распада является следующее неравенство

$$E(\frac{A}{Z}Q) - E(\frac{A}{Z+1}T) - E(e^{-}) > 0$$
 (27)

, связывающее энергии покоя соответствующих частиц ( $E=mc^2$ ). Антинейтрино в этом неравенстве не учитывается, т.к. его масса покоя, видимо, равна нулю. Соотношение (27) обосновано тем, что разность энергий покоя материнского ядра и продуктов реакции трансформируется в кинетическую энергию дочернего ядра, электрона и антинейтрино.

Кинетическая энергия распределяется между электроном и антинейтрино в зависимости от их угла разлета. Как следствие, регистрируемая спектральная интенсивность потока электронов имеет непрерывное распределение (см. рис.4).

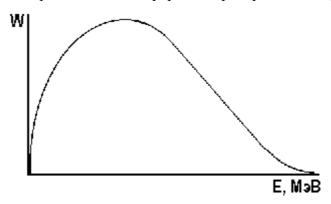


Рис.4. Зависимость спектральной интенсивности потока электронов, возникающих при электронном распаде атомных ядер. (По оси абсцисс отложена энергия электрона, по оси ординат – относительное количество электронов, приходящихся на единичный интервал энергии.)

# 2. Выброс нейтрона

Если ядро имеет значительный относительный избыток нейтронов, то возможен процесс выхода из ядра одного или нескольких нейтронов. Такие ядра образуются при делении ядер тяжелых элементов, при облучении ядер мощным потоком нейтронов и некоторых других процессах. В результате реакции образуется более лёгкий изотоп того же химического элемента. Процесс выброс нейтрона происходит за счет сильного взаимодействия.

Общий вид реакции:

$$\frac{A}{Z}Q \to \frac{A-1}{Z}Q + n \tag{28}$$

Как правило, выброс нейтрона наблюдается у изотопов элементов первой половины Периодической системы.

Пример:

$$\frac{16}{6}C \to \frac{15}{6}C + n$$

В данной реакции отношение Z/N увеличивается от 0.60 до 0.67, т.е. образовавшееся ядро менее нейтроноизбыточно.

#### Способы снятия избытка протонов

## 1. Выброс протона

Процесс заключается в выбросе ядром одного или двух протонов. Он наблюдается у относительно небольшого количества легких ядер, которые имеют значительный относительный избыток протонов. Такие ядра образуются в результате довольно редких ядерных реакций. В результате процесса выброса протона образуется ядро атома химического элемента, стоящего в Периодической системе на одну клетку левее исходного (материнского).

Общий вид реакции

$$\frac{A}{Z}Q \to \frac{A-1}{Z-1}T + p \tag{29}$$

Пример:

$$\frac{9}{6}$$
C  $\rightarrow \frac{8}{5}$ B + p

Отношение в данной реакции Z/N уменьшается от 2.00 до 1.67, т.е. образовавшееся ядро менее протоноизбыточно.

# 2. b<sup>+</sup> - радиоактивность (позитронный распад)

В основе процесса лежит переход одного из нуклонов ядра из протонного состояния в нейтронное по следующей реакции

$$p \to n + e^+ + V_e \tag{30}$$

Реакция сопровождается образованием и вылетом из ядра двух лептонов: позитрона  $e^+$  и электронного нейтрино  $v_e$ . При сохранении массового числа у ядра становится больше на один нейтрон и меньше на один протон. Следовательно, отношение числа протонов Z к числу нейтронов N уменьшается.

Общий вид реакции

$${}^{A}_{Z}Q \rightarrow {}^{A}_{Z-1}T + e^{+} + \nu_{e}$$
 (31)

В результате реакции образуется химический элемент, стоящий в Периодической системе на одну клетку левее.

Позитронный распад наблюдается у изотопов практически всех химических элементов. Пример:

$$\frac{10}{6}C \rightarrow \frac{10}{5}B + e^+ + \nu_e$$

Отношение Z/N в данной реакции уменьшается от 1.5 до 1.0.

Энергетический критерий возможности  $\beta^+$ -распада аналогичен критерию (27), сформулированному для  $\beta^-$ -распада :

$$E(\frac{A}{Z}Q) - E(\frac{A}{Z-1}T) - E(e) > 0$$
 (32)

## 3. Электронный захват

В основе процесса лежит поглощение ядром одного из орбитальных электронов атома. Как правило, наибольшую вероятность имеет захват электрона, находящегося в первом электронном слое, который называется К-слоем. Этот слой содержит единственную электронную оболочку 1s, в которой размещаются два электрона. Электроны К-слоя характеризуются наименьшим средним расстоянием до атомного ядра и наибольшей энергией связи с ядром. Эти характеристики обуславливают возможность захвата К-электрона ядром, из-за чего этот процесс получил название «К-захват». Однако, возможно поглощение ядром электронов с более высокоэнергетических и удаленных электронных слоев (с L-слоя, М-слоя и т.д.)

При электронном захвате внутри ядре происходит реакция взаимодействия электрона с одним из протонов с образованием нейтрона и электронного нейтрино:

$$p + e^{-} \rightarrow n + V_e \tag{33}$$

В результате реакции (33) образуется химический элемент, стоящий в Периодической системе на одну клетку левее, как и при позитронном распаде (30).

Электронный захват наблюдается у изотопов, как легких, так и тяжелых элементов.

Общий вид реакции электронного захвата:

$$\frac{A}{Z}Q + e^{-} \rightarrow \frac{A}{Z - 1}T + \nu_{e} \tag{34}$$

Как и при позитронном распаде, ядро становится менее протоноизбыточным.

Пример:

$${7 \over 4} \text{Be} + e^{-} \rightarrow {7 \over 3} \text{Li} + v_e$$

При этом отношение Z/N уменьшается от 1.33 до 0.75.

Энергетический критерий возможности электронного захвата записывается в виде:

$$E(\frac{A}{Z}Q) + E(e^{-}) - E(\frac{A}{Z-1}T) > 0$$
 (35)

### 4. а-радиоактивность

Процесс заключается в выбросе ядром нуклида  $\frac{4}{2}$  He , который исторически получил название  $\alpha$ -частицы. Это явление характерно для изотопов тяжелых элементов Периодической системы. Большинство  $\alpha$ -активных ядер имеют число протонов Z>83. Кроме того, существует группа  $\alpha$ -активных ядер с массовыми числами в интервале 140 < A < 160, которые являются изотопами редкоземельных элементов.

Общий вид реакции α-распада

$${}^{A}_{Z}Q \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}T + {}^{4}_{2}He \tag{36}$$

Дочернее ядро имеет меньше на два протона и два нейтрона меньше, чем материнское. Следовательно, в результате α-распада образуется ядро химического элемента, стоящего в Периодической системе на две клетки левее.

Энергии  $\alpha$ -частиц, выходящих из ядер лежат в пределах от 1.5 МэВ до 11.7 МэВ. Нуклиды определенного вида испускают либо  $\alpha$ -частицы одинаковой кинетической энергии, либо  $\alpha$ -частицы небольшого числа моноэнергетических групп, т.е. спектр  $\alpha$ -распада всегда имеет линейчатую структуру.

Периоды полураспада  $\alpha$ -активных ядер лежат в очень широких пределах: от  $10^{17}$  лет до  $10^{-6}$  сек. Удивительным свойством  $\alpha$ -распада является резкая зависимость периода полураспада  $T_{\frac{1}{2}}$  от энергии  $\alpha$ -частиц E, которая выражается эмпирическим законом Гейгера-Неттола:

$$lg(T_{1/2}) = C + D / \sqrt{E}$$
(37)

, где C и D – константы, не зависящие от массового числа и слабо зависящие от числа протонов в ядре.

Необходимым условием α-распада является следующее условие:

$$E(\frac{A}{Z}Q) - E(\frac{A-4}{Z-2}T) - E(\frac{4}{2}He) > 0.$$
 (38)

Оно основано на том, что при α-распаде часть энергии покоя должна трансформироваться в кинетическую энергию α-частицы и образующегося ядра.

Из неравенства следует, что энергия связи материнского ядра должна быть меньше, чем сумма энергий связи дочернего ядра и α-частицы. Энергия связи α-частицы составляет 28 МэВ, т.е. 7 МэВ на нуклон. Следовательно, α-распад ядра становится энергетически возможным, когда удельная энергия связи ядра становится меньше 7 МэВ, что, согласно формуле Вейцзеккера (18), заведомо выполняется для тяжелых ядер с массовым числом А

> 210.  $\alpha$ -активность изотопов редкоземельных элементов с 140 < A < 160 объясняется в рамках оболочечной модели.

Обособлению двух протонов и двух нейтронов в  $\alpha$ -частицу способствует насыщаемость ядерных сил. Поэтому сформировавшаяся  $\alpha$ -частица подвержена меньшему действию ядерных сил притяжения и вместе с тем большему действию кулоновских сил отталкивания от протонов ядра, чем отдельные нуклоны. Этим объясняется тот факт,  $\alpha$ -распад более вероятен, чем выброс протона(ов).

При вылете  $\alpha$ -частицы из ядра отношение числа протонов к числу нейтронов Z/N уменьшается из-за того, что вылетающие в составе  $\alpha$ -частицы два протона составляют в процентном отношении большую часть от числа Z, чем два вылетающих нейтрона – от числа N.

Пример:

$$\frac{226}{92}$$
U  $\to \frac{222}{90}$ Th +  $\frac{4}{2}$ He

Отношение Z/N в данной реакции уменьшается от 0.687 до 0.682.

Анализ показывает, что большинство α-активных ядер являются нейтроннодефицитными, т.е. имеющими число нейтронов меньшее, чем требуется для максимальной стабильности ядра (см. рис.3). Следовательно, α-распад можно отнести к способам снятия избытка протонов. Процесс α-распад конкурирует с электронным захватом и позитронным распадом.

#### 5. Спонтанное деление

Для тяжелых ядер с массовыми числами  $A \ge 232$  становится доступным еще один вид радиоактивности — спонтанное (самопроизвольное) деление. В этом процессе ядро делится на два осколка (дочерних ядра) с близкими массами. Спонтанное деление наблюдается у изотопов актиноидов и более тяжелых элементов.

Тяжелые нуклиды могут распадаться различными способами. В частности, ядра актиноидов демонстрируют как  $\alpha$ -распад, так и спонтанное деление. С ростом числа протонов (увеличения Z) вероятность спонтанного деления возрастает, при этом период полураспада  $T_{\frac{1}{2}}$  по отношению к этому процессу уменьшается.

Так, ядро урана-232 является α-активным, имеющим период полураспада  $T_{\frac{1}{2}}\approx70$  лет, и примерно на  $10^{12}$  актов α-распада происходит одно спонтанное деление. Это означает, что нуклид  $\frac{232}{92}$ U спонтанно делится с периодом полураспада  $T_{\frac{1}{2}}\approx7\cdot10^{13}$  лет. У

более тяжелого ядра калифорния -252 величины  $T_{1/2}$  относительно  $\alpha$ -распада и спонтанного деления составляют 2.6 и 84 года соответственно, т.е. имеют близкие порядки. У изотопа дубния-262 (элемента с порядковым номером Z=105) вероятность спонтанного деления уже превышает вероятность  $\alpha$ -распада. Именно практически мгновенное спонтанное деление делает невозможным существование очень тяжелых ядер с массовым числом более 270.

Процессы  $\alpha$ -распада и спонтанного деления атомных ядер являются по отношению друг к другу конкурирующими. По этой причине спонтанное деление можно включить в раздел способов снятия избытка протонов, хотя при делении уменьшается не относительное, а абсолютное число протонов в ядре. Для справедливости заметим, что при этом уменьшается и абсолютное число нейтронов в материнском ядре. Как правило, спонтанное деление сопровождается освобождением одного или более нейтронов. Например, ядра урана-238 демонстрируют как  $\alpha$ -распад с  $T_{\frac{1}{2}}=4.5\cdot10^9$  лет, так и спонтанное деление (примерно в 1 случае из 1.85 млн., что эквивалентно периоду полураспада  $T_{\frac{1}{2}}=8.3\cdot10^{15}$  лет). Во втором случае, кроме двух массивных осколков, образуется ещё и два свободных нейтрона.

$$\frac{238}{92}$$
U  $\rightarrow \frac{96}{37}$ Rb +  $\frac{140}{55}$ Cs + 2 $\frac{1}{0}$ n

Осколки спонтанного деления (дочерние ядра) получаются всегда нейтроноизбыточными. Заметим, что при делении ядра урана-238 могут возникать нуклиды с другими значениями чисел Z и N, но все они располагаются на рис. З значительно выше линии максимальной стабильности ядер. Как правило, избыток нейтронов у дочерних ядер снимается путем нескольких последовательных  $\beta$ -распадов. Осколки вышеприведенного спонтанного деления превращаются в результате трех последовательных электронных распадов в стабильные изотопы циркония и церия соответственно:

$$\frac{96}{37}$$
Rb  $\to \frac{96}{38}$ Sr  $\to \frac{96}{39}$ Y  $\to \frac{96}{40}$ Zr

$$^{140}_{55}$$
Cs  $\rightarrow ^{140}_{56}$ Ba  $\rightarrow ^{140}_{57}$ La  $\rightarrow ^{140}_{58}$ Ce.

В каждой из этих цепочек реакций, в соответствии с (25), испускаются в общей сложности три электрона и три антинейтрино.

Снятие избытка энергии (у-радиоактивность)

Явление у-радиоактивности реализуется при переходе ядра из возбужденного

энергетического состояния в менее возбужденное или основное состояние. При этом ядро испускает фотон высокой энергии, так называемый у-квант. Энергия у-кванта равна разности энергий начального и конечного состояния ядра за вычетом кинетической энергии отдачи, которую испытывает ядро при вылете из него у-кванта. Отдача ядра возникает из-за необходимости сохранения импульса системы "атомное ядро + фотон". Энергия у-квантов обычно заключена в пределах от 0.01 МэВ до 5 Мэв.

Период полураспада  $\gamma$ -радиоактивности представляет собой среднее время жизни возбужденного состояния ядра, которое для большинства  $\gamma$ -активных нуклидов имеют значения в интервале  $10^{-12}-10^{-7}$  с. В некоторых случаях среднее время жизни  $\gamma$ -активного нуклида гораздо больше и достигает нескольких часов. Такие ядра называют метастабильными и обозначают  $\frac{A}{Z}Q^m$ . Например ядро  $\frac{115}{49}$  In m имеет среднее время жизни 14.4 часа.

Переход ядра из метастабильного состояния в основное называется *изомерным переходом*.

Пример:

$$\frac{119}{50}$$
Sn <sup>m</sup>  $\rightarrow \frac{119}{50}$ Sn +  $\gamma$ 

При  $\gamma$ -радиоактивности не изменяется ни количество протонов, ни число нейтронов. Следовательно, порядковый номер химического элемента сохраняется, но могут измениться некоторые физические характеристики ядра. Так, в предыдущем примере у нуклида  $^{119}_{50}$ Sn  $^{\rm m}$  квантовое число ядерного спина равно 3/2, у дочернего ядра  $^{119}_{50}$ Sn оно равно 1/2.

Атомные ядра в возбужденном состоянии образуются, как правило, в результате каких-либо других ядерных реакций. В частности, дочернее ядро  $\beta$ -процесса образуется чаще всего в возбужденном состоянии. Следовательно, после акта  $\beta$ -активности, как правило, наблюдается выход  $\gamma$ -кванта(ов). Например, ядро  $\frac{130}{53}$  в результате электронного распада превращается в ядро  $\frac{130}{54}$  Xe, находящееся в возбужденном состоянии, которое переходит в основное путем испускания последовательно трех  $\gamma$ -квантов с энергиями 0.7, 0.66 и 0.54 МэВ.

Кроме испускания γ-квантов, существует ещё один путь высвобождения энергии возбуждения ядер – внутренняя конверсия электронов. В этом процесс избыточная энергия передается непосредственно электрону оболочки атома. Как правило, величина энергии возбуждения ядра значительно превышает энергию связи электронов в атоме (энергию ионизации), поэтому электроны внутренней конверсии покидают атом и могут быть зарегистрированы детекторами.

Обозначим  $\Delta E$  разность энергий исходного и конечного состояний ядра,  $E_i$  – энергию ионизации электрона в оболочке атома. Тогда энергия электрона внутренней конверсии равна

$$E_e = \Delta E - E_i \tag{39}$$

Так как  $\Delta E$  и  $E_i$  для определенного типа атомов величины постоянные, то и энергия электрона внутренней конверсии  $E_e$  также фиксирована, в отличие от энергии электронов, образовавшихся в результате  $\beta^-$ -распада.

Измерения энергий ү-квантов и конверсионных электронов позволяют вычислить энергии возбужденных состояний атомных ядер.

Внутренняя конверсия имеет большую вероятность, когда возбужденное и основное состояния имеют нулевой спин.

#### 2.3.3. Радиоактивные изотопы

Химические элементы, которые не имеют стабильных изотопов, называют радиоактивными. К числу таковых относятся технеций ( $_{43}$ Tc), прометий ( $_{61}$ Pm) и все элементы с  $Z \ge 86$  (полоний и все более тяжелые). У остальных элементов, кроме стабильных изотопов, есть, как правило, и несколько радиоактивных.

Встречающиеся в природе радиоактивные изотопы появились в ней как в процессе формирования Вселенной, так и в результате деятельности Человечества. Из естественных радионуклидов наибольшее значение имеют  $\beta^-$ -радиоактивные изотопы  $^{14}$ C и  $^{40}$ K, а также три "радиоактивных семейства", родоначальниками которых являются изотопы  $^{232}$ Th,  $^{238}$ U и  $^{235}$ U, входящие в состав Земли со времени её возникновения.

Важность изотопов <sup>14</sup>С и <sup>40</sup>К обусловлена тем, что, наряду со стабильными изотопами углерода и калия, они входят в состав живой материи, определяя уровень её естественной радиоактивности. Измерение активности изотопов <sup>14</sup>С и <sup>40</sup>К является основой широко распространённого метода определения возраста объектов растительного и животного происхождения (см. раздел "задачи").

На рис.5 качестве примера приведена схема распадов для радиоактивного семейства <sup>238</sup>U. В цепи распадов дочерние ядра являются также радиоактивными и распады продолжаются до тех пор, пока продукт распада не окажется стабильным. В схеме на рис.5 конечным ядром семейства является ядро свинца-206.

Цепь превращений как этого, так и других радиоактивных семейств состоит из последовательности α- и β-распадов. Массовые числа соответственно на каждом этапе либо уменьшаются на четыре единицы, либо не изменяются. Следовательно, представители каждого из семейств характеризуются общей формулой для массового числа:

$$A = 4n$$
 (семейство <sup>232</sup>Th)  
 $A = 4n+2$  (семейство <sup>238</sup>U) (40)  
 $A = 4n+3$  (семейство <sup>235</sup>U).

Семейство с A=4n+1 было получено в искусственных условиях. Это семейство когдато существовало на Земле, но уже давно исчезло, т.к. период полураспада  $T_{1/2}$  самого долгоживущего представителя семейства —  $^{237}$ Np составляет  $2.2\cdot10^6$  лет. Это примерно в тысячу раз меньше возраста Земли, а практически полное исчезновение радиоизотопа происходит уже за десять его периодов полураспада. Последнее утверждение можно доказать, если подставить в интегральный закон радиоактивного распада (19) значение времени  $t=10\cdot T_{1/2}$ .

Конечным звеном этих семейств являются стабильные изотопы свинца (семейства тория и урана) и висмута (семейство нептуния). По соотношению в минералах родоначальников семейств и конечных стабильных изотопов определяют возраст горных пород.

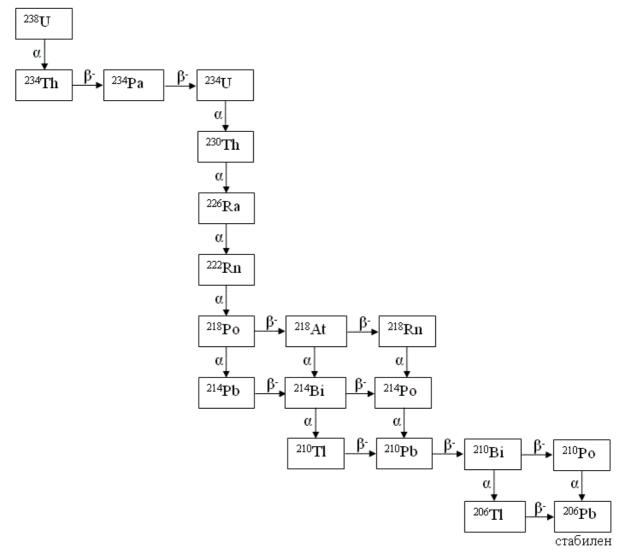


Рис.5. Схема распадов для радиоактивного семейства <sup>238</sup>U

Важным обстоятельством с экологической точки зрения является то, что в каждом семействе имеются газообразные члены. В семействах тория и урана — это изотопы радона. За счет этого становится возможным естественный перенос радиоактивных атомов из одного места в другое. Экологические аспекты образования в природе радона рассматриваются детально в курсе "Радиохимия и радиоэкология".

## Задачи

№1 Атом некоторого изотопа претерпевает последовательно  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$  - распады. Напишите реакции радиоактивных превращений этого изотопа и продуктов его распада, определите, к какому радиоактивному семейству они принадлежат.

№2 В результате распада изотопа  $^{87}$ Rb образуется изотоп стронция. Активность 1 грамма рубидия-87 составляет  $8.55\cdot10^{-8}$  Ки, Молярная масса изотопа  $^{87}$ Rb  $\approx 87$  г/моль. Определить тип распада и период полураспада рубидия-87.

#### Решение

Так как в результате распада рубидия-87 образуется следующий за ним в Периодической системе химический элемент, то имеет место β<sup>-</sup>-распад.

$$\frac{87}{37}$$
Rb  $\to \frac{87}{38}$ Sr + e<sup>-</sup> + v'

Для расчета воспользуемся формулами:

$$A = \lambda \cdot N_t \; , \;\; \lambda \cdot T_{1/2} = ln2 \; , \; N_t = \frac{m}{M} \cdot N_A \label{eq:alpha}$$

Отсюда получим:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{t} \cdot \ln 2}{A} = \frac{m \cdot N_{A} \cdot \ln 2}{M \cdot A} = \frac{1 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 0.693}{87 \cdot 8.55 \cdot 10^{-8} \cdot 3.7 \cdot 10^{10}} = 2.76 \cdot 10^{-15} \text{ c} = 4.80 \cdot 10^{-10} \text{ лет}$$

№3 Фрагмент древней книги и фрагмент современной бумаги, содержащие одинаковое количество углерода, показали β-радиоактивность, равную 12 и 15 Беккерель соответственно. Полагая, что в обоих случаях активность препаратов обусловлена распадом изотопа <sup>14</sup>С, вычислите возраст древней книги. Период полураспада <sup>14</sup>С составляет 5586 лет.

#### Решение

Данная задача иллюстрирует так называемый *радиоуглеродный метод* определения возраста материалов (объектов) органического происхождения. Он основан на том, в верхних слоях атмосферы происходит ядерная реакция взаимодействия нейтронов, присутствующих в космическом излучении, с атомами атмосферного азота:

$$^{14}N + n \rightarrow ^{14}C + p$$

Образующийся изотоп  $^{14}$ С спускается в нижние слои атмосферы, поглощается в составе  $CO_2$  растениями, те съедаются животными и т.д. Таким образом,  $^{14}$ С разбавляет естественную смесь стабильных изотопов, входящих в состав растений и животных. С течением времени происходит распад этих ядер изотопа  $^{14}$ С, но им на смену поступают новые. Пока организм жив и потребляет питание из окружающей среды, содержание этого радионуклида остаётся постоянным по отношению к общему количеству углерода в организме — примерно  $1 \cdot 10^{-5}$  ат. % ( $^{12}$ C  $\sim$ 99%,  $^{13}$ C  $\sim$ 1%). После гибели организма количество  $^{14}$ С снижается в соответствии с законом радиоактивного распада (19). Если объект животного или растительного происхождения жил на Земле 55000 и менее лет тому назад ( $10 \cdot T_{1/2}$   $^{14}$ С), то активность от радиоуглерода может быть определена в том, что осталось от объекта. При этом принимается, что скорость образования  $^{14}$ С на Земле на

протяжении последних 55 тысячелетий не менялась – в космическом временном масштабе это очень маленький срок.

Для реализации рассматриваемого метода определяют  $\beta$ -радиоактивность фрагмента исследуемого объекта, после чего его сжигают. Газообразные продукты сгорания пропускают через водный раствор гидроксида бария, выпавший осадок карбоната бария высушивают и взвешивают, а затем по нему определяют общее количество содержащегося в образце углерода. Параллельно измеряют  $\beta$ -радиоактивность препарата органического происхождения, который содержит то же общее количество углерода и сравнительно недавно входил в состав живого организма. Такое же значение активности имел и исследуемый древний объект в то время, когда был изготовлен.

Таким образом, мы имеем все необходимые данные для подстановки в расчетную формулу (23):  $A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$ .

$$A_t = 12 \text{ BK}, A_0 = 15 \text{ BK}, \quad \lambda = \ln 2/5586 \text{ (MeT}^{-1})$$

Для нахождения значения времени t, формулу (23) необходимо прологарифмировать и выполнить стандартные математические преобразования.

$$\ln\left(A_{t}\right) = \ln\left(A_{0} \cdot \mathrm{e}^{-\lambda t}\right)$$

$$t = rac{1}{\lambda} \cdot ln(A_0 \cdot / A_t) pprox 1800$$
 лет

**№**4 Изотоп  $^{40}$ К распадается до изотопа  $^{40}$ Аг с периодом полураспада  $T_{1/2} = 1.27 \cdot 10^9$  лет. Определите возраст камня, в котором отношение масс изотопов  $^{40}$ Аг к  $^{40}$ К равно 3.6.

Ответ: 2.8·10<sup>9</sup> лет

№5 Рассчитайте количество изотопа  $^{239}$  Рu, которое останется к 3000 году в процентах от имеющегося на сегодняшний день, если тот использоваться не будет. Период полураспада  $T_{1/2}$  изотопа  $^{239}$  Рu = 24119 лет. Ответ:  $\approx 97\%$ 

#### Литература

- 1. К.Н. Мухин. Экспериментальная ядерная физика. Т.1. Физика атомного ядра. М.: Атомиздат. 1974. 584 с.
- 2. Ю.М. Широков, Н.П. Юдин. Ядерная физика. М.: Наука. 1980. 723 с.
- 3. Л.Б. Окунь. Физика элементарных частиц. М.: Наука. 1988. 272 с.
- 4. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Михайлова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
- 5. Сборник задач по радиоактивности. / Под ред. Н.Г. Чернорукова и А.И. Орловой. Н.Новгород: Издательство ННГУ. 1994. 98 с.

6. Сулейманов Е.В., Фаддеев М.А. Учебно-методическое пособие "Состав, строение и свойства атомных ядер". Н.Новгород: ННГУ. 2005. 39 с.

# ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА

Каждый из электронов атома "имеет право" находиться только в строго заданной области пространства вблизи ядра. Эта область называется электронная орбиталь. На одной орбитали разрешено находиться не более чем двум электронам. Электронные орбитали по их форме и энергии находящихся на них электронов объединяют в подуровни, которые, в свою очередь, объединяют в уровни. Каждому электрону в атоме ставят в соответствие четыре числа, которые однозначно характеризуют его энергетическое состояние, форму орбитали, принадлежность к тому или иному уровню и подуровню. Эти параметры называют "квантовые числа". Рассмотрим каждое из них.

### 3.1. Система квантовых чисел электронов атома

#### Главное квантовое число

Обозначение -n (эн).

- -Является номером уровня, на котором находится данный электрон.
- Характеризует энергию и размер орбитали, которые прямопропорцианальны п.
- Показывает число электронных подуровней на данном уровне (*n*).
- Показывает максимально возможное число электронов на данном уровне  $(2n^2)$ .

Интервал принимаемых значений — формально п может быть любым целым положительным числом от 1 до  $\infty$ , однако в атомах известных на сегодняшний день химических элементов n = 1, 2, 3, 5, 6, 7. Каждому из этих значений ставят в соответствие и буквенные обозначения: K, L, M, N, O, P, Q. Отсюда происходят названия подуровней, например, К-уровень (К-оболочка).

# Орбитальное (азимутальное) квантовое число

Обозначение – l (эль).

- -Является номером подуровня, на котором находится данный электрон. Каждому из этих значений ставят в соответствие и буквенные обозначения s (l=0), p (l=1), d (l=2), f (l=3). Отсюда происходят названия подуровней и принадлежащих им орбиталей, например, s-подуровень, s-орбиталь.
- Характеризует форму электронной орбитали (рис. 1-3).

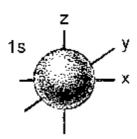


Рис. 1. s-орбиталь (шар), l = 0

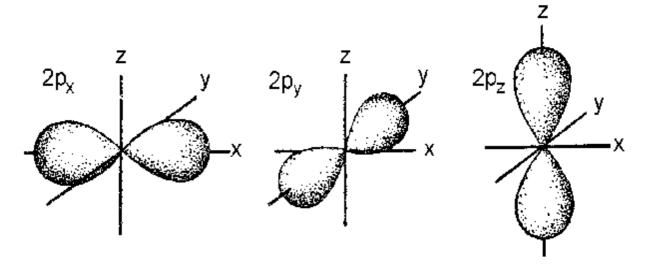


Рис. 2. р-орбитали (гантель), l=1

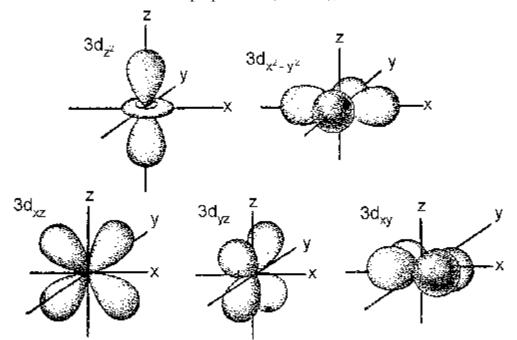


Рис. 3. d-орбитали (гантель с тороидальным кольцом, сдвоенная гантель), l=2

 Вместе с главным квантовым числом определяет энергию электрона в атоме (отсюда электроны одного подуровня имеют одинаковую энергию).

- Показывает число орбиталей на данном подуровне (2l+1): s (l=0) одна орбиталь, p (l=1) три, d (l=2) пять, f (l=3) семь.
- Показывает максимально возможное число электронов на данном подуровне (2(2l+1)): s (l=0) два электрона, p (l=1) шесть, d (l=2) десять, f (l=3) четырнадцать.

Интервал принимаемых значений — целые числа от ноля до (n-1), где n — номер уровня, к которому принадлежит данный подуровень. В атомах известных химических элементов принимает значения от 0 до 3.

#### Орбитальное магнитное квантовое число

Обозначение –  $m_l$  (эм - эль).

- Является номером электронной орбитали, на которой находится данный электрон.
- Характеризует изменение энергии электронной орбитали при помещении атома в магнитное поле.

Интервал принимаемых значений — целые числа от -l до +l, где l — номер подуровня, к которому принадлежит данная орбиталь.

#### Спиновое магнитное квантовое число

Обозначение –  $m_s$  (эм - эс).

- Является "номером" электрона.
- Характеризует изменение энергии электрона при помещении атома в магнитное поле. Принимаемые значения -1/2 и +1/2.

Таким образом, систему квантовых чисел можно отразить следующей схемой:

Понятие	Квантовое	Значения квантовых чисел				
	число					
Уровень	n	$1, 2, \ldots, n_i, \ldots \infty$				
Подуровень	l	$0, 1, 2, \dots l_{j} \dots (n_{i}-1)$				
Орбиталь	$m_l$	$-l_{j}$ , $(-l_{j}+1)$ , $(-l_{j}+2)$ , $0$ $(l_{j}-2)$ , $(l_{j}-1)$ , $l_{j}$				
Электрон	$m_s$	-1/2, +1/2				

Согласно этой системе электрон в атоме может иметь один из приведённых в табл. 5 наборов квантовых чисел. Например, для одного из электронов третьего уровня может реализоваться следующий набор квантовых чисел: n=3, l=2,  $m_l=-1$ ,  $m_s=+1/2$ .

## 3.2. Запись электронной конфигурации атома

Для показа порядка заполнения орбиталей атома электронами используют запись, называемую "электронная конфигурация атома". Она формируется из фрагментов вида  $nl^{x}$ , где вместо n указывают номер уровня, вместо l – вид подуровня (s, p, d, f), вместо x –

число электронов на данном подуровне. Например, 3d<sup>10</sup>. Набор таких фрагментов для случаев, когда подуровни полностью заняты электронами, показан в табл. 6.

Таблица 5. Энергетические электронные уровни

(указаны наборы только для трёх первых уровней)

Уровень	Подуровень Орбиталь		Электрон
n	l	$m_l$	$m_s$
1 (К – оболочка)	0 (1s – подуровень)	0 (1s – орбиталь)	+1/2 (1s – электрон) -1/2 (1s – электрон)
,	0	0	+1/2
	(2s – подуровень)	(2s – орбиталь)	-1/2 +1/2
2		-1	-1/2
	1	0	+1/2 -1/2
		+1	+1/2 -1/2
	0	0	+1/2
	0	O .	-1/2 +1/2
		-1	-1/2
	1	0	+1/2 -1/2
		+1	+1/2
			-1/2 +1/2
3		-2	-1/2
		-1	+1/2 -1/2
	2	0	+1/2
			-1/2 +1/2
		+1	-1/2
		+2	+1/2 -1/2

Таблица 6. Заполнение электронных подуровней

Тип уровня (п)		K	L	M	N	О	P	Q
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Максимально	возможное	2	8	18	32	50	72	98
число электронов на уровне								
Тип подуровня	s (0)	$1s^2$	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
(1)	p (1)		$2p^6$	$3p^6$	$4p^6$	5p <sup>6</sup>	6p <sup>6</sup>	$[7p^6]$
	d (2)			3d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup>	5d <sup>10</sup>	6d <sup>10</sup>	[7d <sup>10</sup> ]
	f (3)				$4f^{14}$	5f <sup>14</sup>	$[6f^{14}]$	$[7f^{14}]$
	g (4)					$[5g^{20}]$	$[6g^{20}]$	$[7g^{20}]$

В квадратных скобках указаны подуровни, которые у известных химических элементов не заполняются

Порядок заполнения электронных уровней, подуровней и орбиталей в атомах химических элементов регулируется четырьмя правилами.

- 1. Заполнение электронных подуровней происходит по мере увеличения энергии электронов на них с возрастанием суммы (n+l). Напомним, что электроны (орбитали) одного подуровня имеют одинаковую энергию
- 2. Правило Клечковского. При совпадении суммы (n+l), сначала заполняется подуровень с меньшим n.
- 3. Принцип Паули. В атоме не может быть двух и более электронов с полностью одинаковым набором четырёх квантовых чисел.
- 4. Правило Гунда. Последовательность заполнения электронами орбиталей одного подуровня должна быть такой, чтобы сумма спиновых магнитных квантовых чисел этих электронов была максимальной.

В соответствии с этими правилами заполнение электронных подуровней должно проходить в следующей последовательности (снизу – вверх):

Энерг ия	Электронные подуровни	Элементы	Z
(n+l)			
8 8 7 7 7 7 6 6 6 6 5 5 5 4 4 3 3 2	6d 5f 7s 5d 4f 6s 5p 4d 5s 4p 3d 4s 3p 3s 2p 2s 1s	Ac*, Rf - Mt (Ac), Th - Lr Fr, Ra Tl - Rn La*, Hf - Hg (La), Ce - Lu Cs, Ba In - Xe Y - Cd Rb, Sr Ga - Kr Sc - Zn K, Ca Al, Si, P, S, Cl, Ar Na, Mg B, C, N, O, F, Ne Li, Be H, He	89, 104 - 109 90 - 103 87, 88 81 - 86 57, 72 - 80 58 - 71 55, 56 49 - 54 39 - 48 37, 38 31 - 36 21 - 30 19, 20 13 - 18 11, 12 5 - 10 3,4 1, 2

Химические элементы принято подразделять на s-, p-, d- и f-элементы в зависимости от того, какой из подуровней у них заполняется электронами в последнюю очередь. Химические свойства элементов определяются строением их электронной оболочки и в первую очередь — степенью заполнения электронами наиболее высоко лежащих по энергии (внешних) подуровней. У s-элементов это s-подуровень, у p-элементов - s- и p-подуровни, у d-элементов - s- и d-подуровни и у f-элементов - f- и d-подуровни.

Для определения степени заполнения электронами различных уровней в атомах элементов используют таблицу, приведенную в части IV.

Следует отметить, что для некоторых d- и f-элементов правило Клечковского не выполняется – происходит "проскок" одного или двух электронов на ближайший по

энергии подуровень. Эти элементы отмечены в табл. символом"\*". Например: d-элементы - Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag; f-элементы - La, Ac.

Рассмотрим в качестве примера порядок определения электронной конфигурации атома селена: <sub>34</sub>Se.

34 – порядковый номер элемента в Периодической системе (число электронов в атоме) Распределение электронов у Se по уровням (см. табл.) имеет вид: 2(K) 8(L) 18(M) 6(N).

	_		
Составляем	таблиции	СПАПУЛОНІАГО	J DIATIO .
COCTABILITIEM	таолицу	СЛСДУЮЩСТ	ј Бида.

34 <b>S</b> e	K	L	M	N
	2	8	18	6
	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
	$1s^2$	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$
		$2p^6$	$3p^6$	<b>4p</b> <sup>4</sup>
			3d <sup>10</sup>	

Под символами K, L, M, N записываем символы подуровней, и последовательно сверху вниз распределяем имеющиеся на уровнях электроны по подуровням, учитывая их максимальную электронную ёмкость.

После этого выписываем символы подуровней в строку в порядке возрастания n.

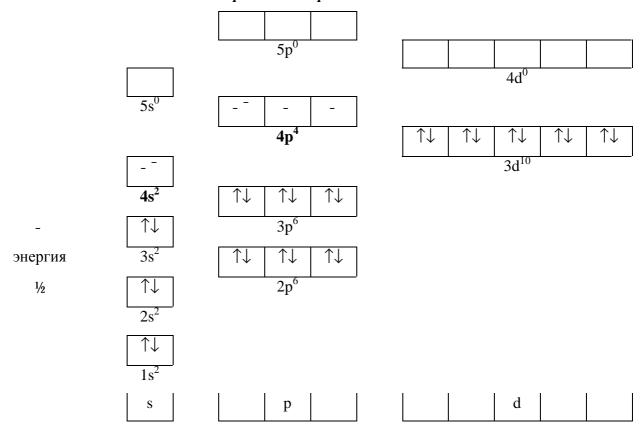
Электронная конфигурация атома селена:  $_{34}$ Se  $_{1s}^2$   $_{2s}^2$   $_{2p}^6$   $_{3s}^2$   $_{3p}^6$   $_{3d}^{10}$   $_{4s}^2$   $_{4p}^4$ .

Применяется также сокращённая форма записи, в которой фрагмент электронной конфигурации, аналогичный конфигурации ближайшего к рассматриваемому элементу (предыдущего) благородного газа (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), заменяется символом этого газа:

У s- и p- элементов номер застраивающегося последним уровня совпадает с номером периода, d- элементы «запаздывают» на один период, f- элементы – на два.

При рассмотрении строения атома весьма полезным является построение электронных диаграмм.

# Электронная диаграмма атома селена



На такой диаграмме каждая из ячеек соответствует электронной орбитали, а стрелка – электрону. Направлением стрелки показывают значение спинового магнитного квантового числа ( $\uparrow +1/2, \downarrow -1/2$ ).

В соответствии с принципом Паули на диаграмме не может быть ячеек, в которых бы обе стрелки были бы направлены в одну сторону.

# Литература

- 1. Карапетьянц М.Х., Дракин Строение ещества. М.: Высшая школа. с.
- 2. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа. с.

# ГЛАВА 4. ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

В природе за исключением инертных газов отсутствуют химические элементы, для которых атомарное состояние является устойчивым. Большинство элементов образуют химические соединения (вещества), в которых атомы взаимодействуют друг с другом посредством химических связей, а образованные ими частицы (молекулы) – посредством межмолекулярных связей.

*Химическая связь* — форма взаимодействия атомов химических элементов, в результате образования которой происходит обобществление части их электронов (образование обобществленных электронных пар). Природа химической связи достаточно сложна, она включает электростатическое взаимодействие, в какой то мере гравитационное и ряд других.

Образуя химические связи, атомы могут соединяться как в частицы, в которых соотношение и количество одинаковых и различных атомов строго задано (молекулы, радикалы, многоатомные ионы), так и в многоатомные агломераты, в которых задано только соотношение атомов различных элементов, а их количество может быть каким угодно (атомные кристаллы, полимеры).

*Молекула* — электронейтральная совокупность атомов, связанных между собой химическими связями. Количество электронов в молекуле чётное. (Далее будут приведены и другие определения этого понятия, которые будут отражать и иные особенности молекул).

Радикал - электронейтральная совокупность атомов, связанных между собой химическими связями. В радикалах есть атомы, у которых на внешнем подуровне есть один или несколько электронов, занимающих отдельные орбитали и не участвующих в образовании химических связей. Как правило, общее количество электронов в радикале нечётное.

*Ион* – положительно или отрицательно заряженная совокупность атомов, связанных между собой химическими связями.

Если соединение образовано атомами одного химического элемента, его называют простым веществом, если различными атомами – сложным веществом.

#### 4.1. Химическая связь

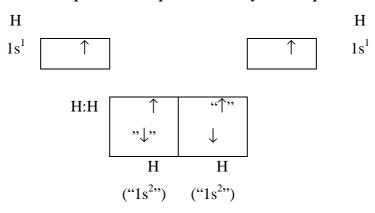
#### 4.1.1. Общие представления о химической связи (метод валентных связей)

Движущие силы образования химической связи

*Первая движущая сила.* Стремление атомов иметь полностью заполненный или полностью свободный внешний (по энергии) электронный **подуровень (уровень).** 

Первая движущая сила обусловлена тем, что наиболее устойчивыми являются состояния атомов, когда на орбиталях находится чётное число электронов (все электроны спарены) и внешний уровень либо полностью освобожден от электронов, либо все разрешённые для заполнения орбитали заняты. Иные состояния являются энергетически менее выгодными. Условно эту движущую силу можно представить как стремление атомов приобрести электронную конфигурацию ближайшего к нему инертного газа, т.к. у этих газов реализуются наиболее устойчивые электронные состояния.

#### Электронная диаграмма молекулы водорода



Так, на показанной диаграмме атомы водорода обобществили свои электроны, т.е. в какие-то моменты времени оба электрона находятся на "территории" первого атома, в другие — на "территории" второго. В целом природе это выгодно, т.к. атомы по очереди имеют либо полностью занятые, либо полностью свободные внешние уровни.

*Вторая движущая сила.* Стремление системы понизить энергию за счет возникновения дополнительных электростатических взаимодействий электронов одних атомов с ядрами других, связанных с ними. Происхождение данной движущей силы поясняет рис. 1.

Рис. 1. Потенциальная кривая взаимодействия двух атомов водорода

На нём показано, как изменяется энергия системы (Е) при сближении двух атомов водорода. На больших расстояниях преобладают силы притяжения электрона атома №1 к ядру атома №2 и наоборот. На малых расстояниях преобладают силы отталкивания ядер друг от друга. На некотором расстоянии  $r_o$  реализуется такое состояние системы, которое характеризуется минимумом энергии. Это расстояние называется  $\partial$ *лина химической связи*, а выделившийся в пространство избыток энергии — *энергия химической связи*. Чтобы разорвать возникшую связь необходимо сообщить молекуле такую же порцию энергии (путём нагревания, облучения ультрафиолетовым светом т.п.).

Наличие химического взаимодействия между атомами показывают символами двоеточия (:) или тире (−), где две точки или одна чёрточка означают одну обобществлённую электронную пару: Н:Н или Н-Н (одинарная связь); О::О или О=О (двойная связь), N≡N (тройная связь). В сложных веществах, где химические связи образуются между атомами различных химических элементов, атомы в разной мере нуждаются в обобществленных электронах и происходит смещение общих электронных пар к тем или иным атомам.

Электроотрицательность атома – количественная мера способности атома стягивать на себя обобществленные электронные пары.

Для отражения вида, количества и порядка связи элементов, образовавших химическое соединение, используют записи, называемые *формул*, которые бывают различных видов.

*Химическая формула* — запись (в одну строчку), в которой символами химических элементов и целочисленными коэффициентами показывается качественный и количественный элементный состав молекулы соединения.

Формульная единица - запись (в одну строчку), в которой символами химических элементов и минимальными целочисленными коэффициентами показывается качественный элементный состав атомно-кристаллического соединения и соотношение атомов этих элементов в нем.

Примеры.

Сложное вещество "вода" состоит из молекул с химической формулой  $\mathbf{H_2O}$ , т.е. каждая молекула образована двумя атомами водорода и одним атомом кислорода.

Простое вещество *алмаз* является атомным кристаллом, который представляет собой огромное (в зависимости от размеров кристалла) количество атомов химического элемента углерода, связанных между собой химическими связями. Формульная единица алмаза – С.

Сложное вещество *хлорид натрия* является атомным (ионным) кристаллом, в котором атомы натрия и хлора связаны химическими связями. Формульная единица хлорида натрия – NaCl

Графическая (структурная) формула — запись, в которойм символами химических элементов и чёрточками показывается порядок соединения атомов в химической частице и количество обобществленных электронных пар, осуществляющих связь.

Пример: Н<sub>2</sub>О (вода)

 $\Gamma$ рафическая формула H - O - H

Функционально-химическая формула — химическая формула, в которой наиболее важные с химической точки зрения фрагменты молекулы (радикала, иона) выделяют каким—либо специальным образом.

Пример: СН<sub>3</sub>-СН<sub>2</sub>-ОН (этиловый спирт)

Такие фрагменты называют "функциональными группами". Наличие в соединении той или иной функциональной группы обуславливает наличие у него ряда определённых свойств и определяет отнесение вещества к тому или иному классу при проведении классификации.

Примечание: в химической формуле соединения атомы элементов перечисляются в порядке увеличения их электроотрицательности (в функционально-химической – в порядке увеличения электроотрицательности центрального атома группы).

Для описания особенностей химических связей используют следующие термины.

Валентность (ковалентность) атома – количественная мера способности атома образовывать химические связи (число образуемых им химических связей с другими атомами в соединении). Обозначается римскими цифрами в скобках после символа или

названия химического элемента. Например, записи H(I), O(II), C(IV), означают: водород (в данном соединении) - одновалентен, кислород - двухвалентен и углерод - четырёхвалентен. Атомы большинства химических элементов могут проявлять различную валентность, в зависимости от того, с какими элементами они образуют связи.

Пример.

 $H_2SO_4$  (серная кислота)  $H_2S$  (сероводород)

S(VI) - сера шестивалентна S(II) - сера двухвалентна

Степень окисления (электровалентность) атома — условный заряд (в единичных зарядах), который возник бы на атоме в химическом соединении, если бы все обобществленные электроны, осуществляющие его связь с другими атомами, полностью перешли к наиболее электроотрицательным атомам. Степень окисления обозначается арабскими цифрами в скобках после символа элемента с указанием знака возникающего на атоме заряда.

*Координационное число атома* – количество атомов, с которыми рассматриваемый атом связан химическими связями.

Реализация этих движущих сил определяет валентность и степень окисления атомов в соединениях.

Пример.

#### 1. CH<sub>2</sub>ClCOH

Атом	Cl	Н	С	С	О
			(CH <sub>2</sub> Cl)	(COH)	
Валентность	I	I	IV	IV	II
Степень окисления	-1	+1	-1	+1	-2
Координационное число	1	1	4	3	1

Обратите внимание, что указанные параметры у одного и того же элемента в одном соединении могут быть различными.

#### 2. NaCl

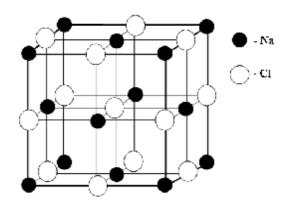


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры хлорида натрия

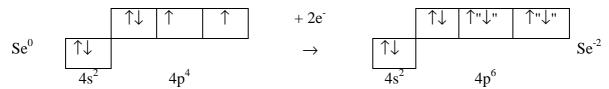
Атом	Na	Cl
Валентность*	I	I
Степень окисления	+1	-1
Координационное число	6	6

<sup>\* -</sup> строго говоря, понятие *валентность* к атомным кристаллам с существенно ионным характером связей неприменимо

Рассмотрим на примере химического элемента селена, какие устойчивые валентные состояния и степени окисления могут проявлять его атомы в соединениях.

Атомы s- и p-элементов (Se - p-элемент) образуют химические связи за счет обобществления с другими атомами своих внешних s- и p-электронов. Выше было показано, что у селена электронная конфигурация внешнего электронного уровня  $-4s^24p^4$ . В соответствии с этим первая движущая сила образования химической связи может реализоваться в трёх комбинациях.

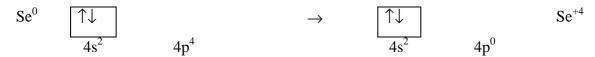
Вариант 1. Принимая 2 электрона от других атомов (менее электроотрицательных), атом реализует конфигурацию  $4s^24p^6$  селен проявляет валентность (II) и степень окисления (-2).



Пример: соединение H<sub>2</sub>Se – селеноводород.

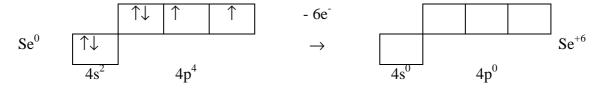
Вариант 2. Другая устойчивая электронная конфигурация атома селена та, в которой отсутствуют электроны внешнего - 4р-подуровня. Атом селена связан с более электроотрицательным элементом, имеет конфигурацию  $4s^24p^0$ , его валентность (IV) и степень окисления (+4).

		1
T↓   T     1	- 4e	



Пример: соединение  $SeO_2$  (O $\leq$ Se=>O) – оксид селена(IV).

Вариант 3. Высшая степень окисления селена (+6), реализуется в том случае, когда внешний электронный уровень полностью освобождается. Селен имеет валентность (VI).



Пример: соединение  $SeO_3$  – оксид селена(VI).

При определении степени окисления атомов в соединении (радикале, ионе) необходимо в первую очередь ориентироваться на элементы, которые проявляют устойчивые степени окисления:

Водород: Н(+1) в соединениях водорода с неметаллами и Н(-1) в соединениях водорода с металлами;

Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs): (+1)

Щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba); Zn; Cd: (+2)

Al(+3);

F(-1);

О(-2), кроме фтор-содержащих соединений и соединений, где есть связь кислород-кислород (перекиси, озон и т.д.).

Другие элементы должны проявлять степени окисления в соответствии с количеством имеющихся у них электронов на внешних подуровнях.

После указания степени окисления элементов, где её значение очевидно, надо переходить к элементам, у которых её определение наиболее доступно. При этом необходимо добиться того, чтобы сумма степеней окисления атомов элементов (с учетом знака), умноженных на их стехиометрические коэффициенты в химической формуле была равна либо заряду иона, либо нолю - если частица незаряжена.

Пример.

Определить степени окисления атомов в:

- а) соединении FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- б) ионе  $(HV_{10}O_{28})^{5}$ .
- а)  $\operatorname{Fe}^{x} \operatorname{Cr}_{2}^{y} \operatorname{O}_{4}$ . Степень окисления кислорода (-2), т.е. сумма степеней окисления железа и удвоенной степени окисления хрома равна 8. Железо проявляет в соединениях степень

окисления (+2) и (+3), поэтому при решении уравнения X\*1+Y\*2+(-2)\*4=0 в принципе возможны два варианта:

- если X=2 (Fe(+2)), то Y=3 и на один атом хрома приходится три единицы степеней окисления, т.е. имеем Cr(+3);
- если X=3 (Fe(+3)), то Y=2.5 и на один атом хрома приходится 2.5 единицы степеней окисления, т.е имеем Cr(+2.5).

Поскольку степень окисления элемента должна быть целым числом, выбираем первый вариант: Fe(+2), Cr(+3), O(-2).

б)  $(HV_{10}O_{28})^{5}$ -. Ответ: H(+1), V(+5), O(-2).

#### 4.1.2. Параметры химических связей и химических частиц

- 1. Кратность химической связи  $(k_{XC})$  количество электронных пар, осуществляющих связь атомов.
- 2. Длина химической связи  $(r_{XC})$  расстояние между центрами химически связанных атомов:  $r_{XC} \cong 10^{-10}$  м.
- 3. Энергия химической связи  $(E_{XC})$  энергия, которая выделяется при образовании химической связи между двумя атомами. Энергия одной химической связи примерно  $10\cdot 10^{-20}$ Дж и более  $(E_{XC}>50$ кДж/(моль связей)). Энергия диссоциации химической связи  $(D_{XC})$  энергия необходимая для разрыва химической связи между двумя атомами:  $D_{XC}$  =  $E_{XC}$ .

Действуют следующие соотношения:  $E_{XC} \sim k_{XC}$ ,  $r_{XC} \sim 1/k_{XC}$ ,  $E_{XC} \sim 1/r_{XC}$  (чем больше кратность связи, тем связь прочнее и короче).

- 4. Валентный угол (α) угол между линиями, проведенными через две химические связи одного атома с двумя другими.
- 5. Относительная молекулярная масса химической частицы  $(M_r)$  масса частицы (молекулы, радикала), выраженная в атомных единицах массы. Для её вычисления необходимо сложить массы всех атомов  $(A_r$ , а.е.м.), образующих молекулу.

Пример.

Химическое соединение – вода (оксид водорода)

Химическая формула – Н<sub>2</sub>О

Графическая формула молекулы - Н-О-Н

 $k_{CB}(O-H)=1$ 

 $E_{CB}(O-H) = 430 к Дж/(моль связей)$ 

 $r_{CB}(O-H)=1.5\cdot10^{-10} M$ 

$$\alpha$$
 (H-O-H)= 104.5°

$$M_r = 2 \cdot m(_1H) + m(_8O) = 2 \cdot 1.0079 + 15.9994 = 18.0152 \text{ a.e.m.} (29.9 \cdot 10^{-24} \text{ r})$$

#### 6. Полярность химических связей

*Полярность химической связи двух атомов* – степень смещения обобществленных электронных пар к одному из этих атомов.

Полярность связи характеризуют с помощью следующих величин: электроотрицательность атома, дипольный момент связи, степень ионности связи.

#### Электроотрицательность атомов

Атомам каждого химического элемента приписывают свое значение электроотрицательности. Чем она больше у атома, тем сильнее он стягивает на себя общие электронные пары. В Периодической системе эта величина возрастает у элементов слева направо и снизу — вверх. У металлов она меньше, чем у неметаллов. Наименее электроотцицательный элемент — цезий, наиболее — фтор.

Электроотрицательность атомов определяется их потенциалом ионизации и сродством к электрону.

*Потенциал ионизации* — энергия, необходимая для отрыва электрона от атома или положительно заряженного иона (частицы находятся в виде газа).

Пример.

$${
m Ca} 
ightharpoonup {
m Ca}^+ + {0 \atop 1} {
m e} {
m I}_1$$
 – первый потенциал ионизации атома кальция

*Сродство к электрону* — энергия, которая выделяется (затрачивается) при присоединении электрона к атому или отрицательно заряженному иону.

Пример.

$$O + {0 \atop -1} e \rightarrow O^ A_1$$
 — первое сродство к электрону атома кислорода

Чем потенциал ионизации и сродство к электрону атома больше, тем больше его электроотрицательность.

Пример.

Cs (
$$I_1$$
=376 кДж/моль (атомов)) F ( $I_1$ =1681 кДж/моль (атомов))

$$Cs (A_1=38 \text{ кДж/моль (атомов)}) F (A_1=333 \text{ кДж/моль (атомов)})$$

Как видно из этих данных, сумма потенциала ионизации и сродства к электрону у цезия гораздо меньше, чем у фтора. Соответствующим образом соотносятся и электроотрицательности этих элементов:  $\lambda(Cs) = 0.79$ ,  $\lambda(F) = 3.98$ .

#### Дипольный момент химической связи

Дипольный момент — векторная величина, равная произведению модуля заряда на атомах (q) и длины химической связи (r):  $\mathbf{m} = |q| \cdot r$ . Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному.

Пример.

Молекула хлороводорода (H-Cl) – заряд на атоме водорода равен (+0.17) заряда электрона (0.17·1.6·10<sup>-19</sup> Кл), заряд на атоме хлора равен (-0.17) заряда электрона. Длина связи  $1.3\cdot10^{-10}$ м. Дипольный момент молекулы  $\mu$ =(0.17·1.6·10<sup>-19</sup>) (1.3·10<sup>-10</sup>) =  $3.1^{-30}$ Кл·м.

Дипольный момент химических связей принято измерять в единицах, которые называются  $\partial e \delta a \check{u}$  (1Д =  $3.34 \cdot 10^{-30} \mathrm{Kn} \cdot \mathrm{m}$ ).

Чем больше дипольный момент связи, тем она полярнее. Для большинства частиц дипольный момент связей не превышает 3Д.

Дипольный момент молекулы есть сумма векторов дипольных моментов химических связей в ней. Если эта сумма равна нолю, то молекула неполярна.

#### Степень ионности химической связи (100%-я шкала)

- если связь неполярна (электроотрицательности атомов совпадают: например, молекула
   Н<sub>2</sub>) степень ионности связи принята за 0% (ковалентная неполярная связь);
- если связь слабо полярна (электроотрицательности атомов близки, т.е. связь образована атомами двух неметаллов: например, молекула HCl,) степень ионности связи >0%, но <100% (ковалентная полярная связь);</li>
- если связь сильно полярна (электроотрицательности атомов различаются существенно,
   т.е. связь образована атомами металла и неметалла: например, кристаллы CsF) –
   степень ионности связи принята равной 100% (условно) (ионная связь)

Примечание: выделяют также металлическую связь – вид связи, реализующийся в металлах, где все внешние электроны оторваны от атомов и образуют единый электронный газ, который осуществляет связь положительно заряженных ионов.

Собственно на основании степени полярности связи и строится классификация химических связей:

Металлическая связь ¬ **Химическая связь** ® Ионная связь

83

Ковалентная неполярная связь — Ковалентная связь — Ковалентная полярная связь

#### 4.1.3. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентных связей

Выше мы рассмотрели наиболее часто встречающийся механизм образования химических связей, при котором каждый из вступающих во взаимодействие атомов в равной мере является "поставщиком" электронов. Однако в природе реализуются ситуации, когда один из атомов (донор) предоставляет свою незадействованную электронную пару для образования связи с атомом (акцептор) у которого по какой-либо причине на внешней орбитали нет электронов.

Например, если у атома водорода "оторвать" имеющийся электрон, то он станет потенциальным акцептором, а атом кислорода в молекуле воды — это потенциальный донор. Если две эти частицы встречаются, то образуется частица  $H_3O^+$  — ион  $\it eudpokcohuŭ$ . На практике такое явление реализуется, например, при растворении в воде хлороводорода. Под действием молекул воды молекулы HCl распадаются на ионы Cl и H $^+$ , и последний незамедлительно образует с водой ион гидроксония. По аналогичной схеме образуется ион  $\it ammohu\~u$  из иона водорода и молекулы аммиака (NH $_3$ ).

# 4.1.4. Явление "гибридизации атомных орбиталей" при образовании химических связей

Гибридизация атомных орбиталей – явление изменения формы и взаимного расположения электронных орбиталей атомов при образовании ими химических связей. Это явление характерно для многих химических элементов.

Обратимся к хорошо нам знакомому соединению – воде. Атомы кислорода и водорода изначально имеют электронные конфигурации (1s² 2s² 2p⁴) и (1s¹) соответственно. В пространстве эти электроны распределены так, как показано на рис. За. Процесс образования молекулы воды можно представить для наглядности проходящим в две стадии. На первой из них атомы водорода приближаются к р-орбиталям атома кислорода и происходит образование двух обобществлённых электронных пар (облаков). При этом из-за большой электроотрицательности кислорода на атомах водорода образуются значительные положительные заряды, которые отталкиваются. Чтобы уменьшить силу этого отталкивания атомы Н стремятся разойтись на большее расстояние. Это становится возможным на второй стадии, в ходе которой происходит "перестройка" орбиталей кислорода. Траектория движения электронов меняется таким образом, что вместо одной ѕи трёх р-орбиталей возникает четыре совершенно одинаковых по форме и энергии (sp³)-гибридных орбитали. Новую электронную конфигурацию кислорода можно представить в

виде  $1s^2(sp^3)^6$ . На новых орбиталях шесть электронов располагаются как показано на рис. 3b. Как видно из этого рисунка образовавшиеся орбитали разошлись друг от друга на углы больше чем  $90^\circ$  ( $109.5^\circ$ ), как было в изолированном атоме, и та часть орбитали, что обращена к водороду, стала существенно длиннее. В результате энергия отталкивания как орбиталей так и ядер водорода друг от друга и от атома углерода уменьшилась, а, следовательно, и сама молекула стала энергетически устойчивее.

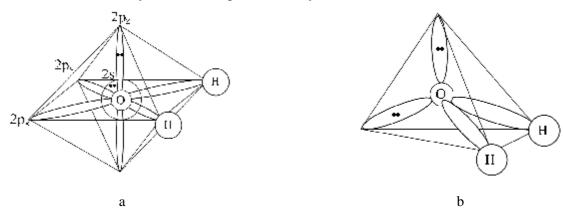


Рис. 3. Вид атомных орбиталей в молекуле воды: негибридизованный вариант (a) и  $(sp^3)$ -гибридизованный (b)

Ниже приведены другие примеры молекул, в которых имеет место гибридизация атомных орбиталей.

Молекула	$\mathbf{BeH}_2$	$\mathbf{B}F_3$	$NH_3$	CH <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub>	$\mathbf{S}F_6$
Тип	sp	$sp^2$	$sp^3$	sp <sup>3</sup>	$\mathrm{sp}^3\mathrm{d}_{\mathrm{z}^2}$	$sp^3d^2$
гибридизации						
центального						
атома (выделен)						
Геометрия	линей	треуго	тригон	тетраэ	тригон	октаэд
молекулы	ная	льная	ально-	др	ально-	рическая
			пирамида		бипирами	
			льная		дальная	

Таким образом, движущей силой гибридизации является стремление системы понизить энергию отталкивания одноименных зарядов.

#### 4.1.5. Методы определения строения химических частиц

В настоящее время сформировались три направления исследований строения химических частиц (молекул и молекулярно-подобных частиц, радикалов и т.п.):

- экспериментальные методы (электронография; рентгеноструктурный анализ; ядерный магнитный резонанс; электронный парамагнитный резонанс; электронная, колебательная и вращательная спектроскопия, калориметрия и др.)
- квантовая химия
- качественные методы предсказания геометрии и некоторых свойств.

Бесспорным преимуществом двух первого метода является возможность получения результата с высокой точностью, недостатком — высокая стоимость и сложность исследования. Некоторые из этих методов будут рассмотрены в четвертой части этого пособия (Методы исследования материалов).

Второй метод не требует больших материальных затрат, т.к. в его основе лежит расчет, выполняемый с помощью компьютера. Недостаток этого подхода — отсутствие в настоящее время возможности рассчитывать параметры частиц, включающих атомы d- и f-элементов с высокой точностью. Квантовая механика молекул (квантовая химия) это самостоятельный раздел химической науки и его рассмотрение выходит за рамки пособия.

Третий метод не претендует на высокую точность результата, однако он и не требует каких-либо материальных затрат. Очень часто при прогнозе строения материала и вытекающих из этого свойств оказывается вполне достаточно и качественной оценки геометрии химических частиц вещества. В связи с этим ниже описан метод, который на основании первичной информации о составе частиц позволяет прогнозировать их строение и полярные свойства.

#### Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки (МОЭПВО) разработал в 70-х годах XX столетия канадский ученый Роналд Гиллеспи, взявший за основу метод валентных связей и теорию гибридизации.

Введем некоторые определения, которые помогут сформулировать основные положения метода.

*Центральный атом химической частицы* – атом в химической частице, связанный химическими связями с наибольшим количеством других атомов.

Заместитель - атом, связанный с центральным атомом.

Ядро атома - центральная положительно заряженная часть атома.

Электронная оболочка атома - совокупность электронов атома.

Электронный уровень - электроны атома с одинаковым главным квантовым числом.

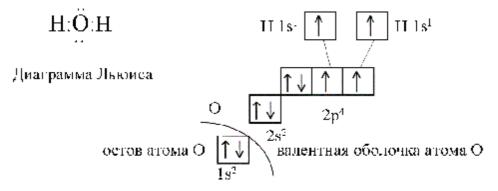
Валентная оболочка атома - электроны внешнего уровня (имеющие максимальное главное квантовое число) и те электроны внутреннего уровня (как правило, d- и f- электроны), которые принимают участие в образовании химических связей.

Остов атома – ядро и электроны, которые не принадлежат валентной оболочке атома.

Пример. Химическое соединение: вода

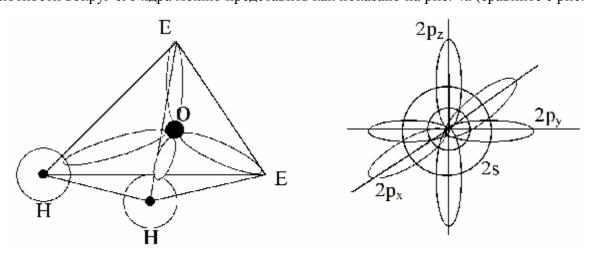
Химическая формула молекулы: Н<sub>2</sub>О; графическая формула: Н-О-Н;

центральный атом: О (кислород); заместители: Н, Н (два атома водорода);



Электронная диаграмма молекулы воды

Из правой диаграммы видно, что валентная оболочка центрального атома неоднородна по своему составу. В ней есть как электронные пары (ЭП), которые принимают участие в образовании химических связей, так и те, которые участия принимают. Первые из них будем называть обобществленными, вторые – свободными (на рисунках они будут обозначены символом "Е"). Электронные пары остова атома в число свободных ЭП не включены. В теории Гиллеспи принято, что все ЭП валентной оболочки, как участвующие в образовании химических связей, так и не участвующие, занимают гибридные орбитали и влияют на геометрию частицы. Так, в молекуле воды атом кислорода находится в состоянии sp<sup>3</sup> гибридизации и распределение электронной плотности вокруг его ядра можно представить как показано на рис. 4а (сравните с рис. 4b).



a b

Рис. 4. Электронные орбитали атома кислорода в молекуле воды (a) и в изолированном атоме (b)

Ниже приведена логическая схема метода Гиллеспи, в которой подчеркнуты те структурные фрагменты химической частицы, которые на своем уровне в наибольшей степени определяют её геометрию.



включает следующие основные положения:

- I. Геометрия химической частицы определяется строением валентной оболочки её центрального атома. Это "общий" принцип, который подводит итог начальному анализу проблемы.
- II. "Рабочий" принцип Свободные и обобществленные электронные пары (орбитали) валентной оболочки центрального атома располагаются на максимально возможном расстоянии друг от друга.

Чтобы осознать физический смысл этого положения представьте, например, два воздушных шарика, связанных в одной точке и "несущих" на себе отрицательный электрический заряд (рис.2). То, что они одноименно заряжены, приводит к их взаимному отталкиванию. Энергия этого отталкивания описывается формулой

$$U = q_1 \cdot q_2/r$$

, где  $q_1$  и  $q_2$  - значения зарядов, r - расстояние между их центрами. Произведение  $q_1 \cdot q_2 > 0$ , следовательно, чем больше r, тем меньше энергия системы. Таким образом, не будь эти шары связаны, они разлетелись бы под действием силы отталкивания на

бесконечно большое расстояние. Однако наличие этой связи приводит к их взаимному расположению, показанному на рис.2.b.

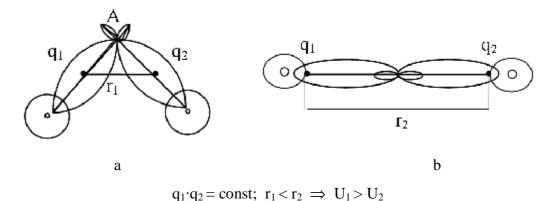


Рис. 2 Схема взаимного отталкивания атомных орбиталей

Этот пример напоминает модельные представления о гибридных орбиталях, как об отрицательно заряженных электронных облаках гантелеобразной формы. Особенность в том, что энергия отталкивания электронных пар в ещё большей степени зависит от расстояния между центрами зарядов:  $E=K/r^n$  (K-некоторая константа;  $r=3\div4$ ).

Постарайтесь как можно глубже осознать "рабочий" принцип, поскольку он красной нитью проходит через все конкретные приемы начального и более тонкого анализа геометрии химических частиц. Кроме того, обратите внимание, что в классической теории гибридизации свободные ЭП не принимаются во внимание. Согласно методу Гиллеспи они наравне с ЭП, осуществляющими связь с заместителями, определяют как им всем расположиться в пространстве друг относительно друга, задавая тем самым общую геометрию химической частицы.

Ниже описана последовательность действий (алгоритм), выполнение которых позволит:

- I. Установить в первом приближении ("грубо") как связаны и расположены друг относительно друга атомы в XЧ.
- II. Оценить на качественном уровне степень искажения валентных углов в XЧ, по сравнению с некоторыми правильными геометрическими формами.

# Этап І. Определение общей геометрии ХЧ

**1.** Записываем графическую формулу XЧ. Для этого определяем, чему равна валентность всех входящих в молекулу атомов. При этом лучше начать с очевидных случаев: кислород - двухвалентен; водород - одновалентен; галогены, как правило, одновалентны и т.д. Стоит также взглянуть на местоположение элементов в Периодической системе; вспомнить их химические свойства, все что Вы знаете о данном

соединении (кислота, основание, соль, спирт, эфир...). Далее находим такие варианты связи атомов, чтобы их валентные возможности были насыщены. Не удивляйтесь, если обнаружите несколько подходящих комбинаций - для начала достаточно выбрать какуюлибо одну.

Примеры.

1.1. Молекула воды. Химическая формула: Н<sub>2</sub>О.

Валентные возможности атомов: Н-, Н-, -О-.

Графическая формула Н-О-Н.

#### 1.2.Молекула $H_2SO_4$ .

Валентные возможности атомов: O=; -O- O(II) S(II), S(IV), S(VI) H(I).

Варианты:

Варианты:

Второй вариант (b) маловероятен, т.к. такое соединение содержит весьма реакционноспособную пероксидную группу (-O-O-). Выберем первый вариант (a), тем более, что даже немного поработав с этим веществом мы узнали бы о его большей устойчивости и принадлежности к классу кислот.

#### 1.3. Молекула PSCl<sub>3</sub>.

Валентные возможности атомов: P(III); P(V) S(II), S(IV), S(VI) Cl(I).

Варианты:

Степени окисления:

a) P(+5); S(-2); Cl(-1) b) P(-3); S(+6); Cl(-1)

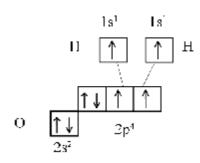
Более вероятен вариант (a), т.к. в этом случае сера, как более электроотрицательный, чем фосфор элемент "забирает себе" его валентные электроны.

- **2.** Находим центральный атом и его заместителей. Рассматриваем строение их валентных оболочек. При этом необходимо установить:
- а) какие электроны центрального атома участвуют в химическом связывании с заместителями;
  - б) какие электроны центрального атома находятся в виде свободной электронной пары.

Пример 2.1. Молекула Н<sub>2</sub>О

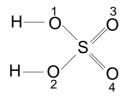
Н-О-Н

Центральный атом – кислород



Два 2р электрона задействованы в химических связях с двумя атомами водорода; четыре других - образуют две свободные электронные пары.

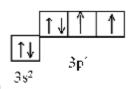
# 2.2. Молекула: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Центральный атом: сера

Электронная конфигурация:  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4$ 

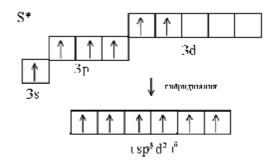
Строение валентной оболочки атома серы в основном



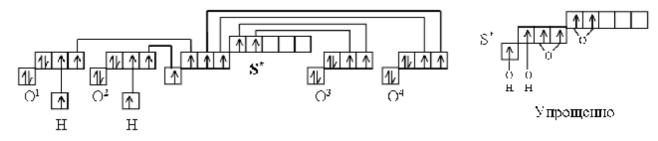
состоянии атома

В этом состоянии атом серы может образовать лишь две химические связи, следовательно, в молекулах серной кислоты он находится в возбужденном состоянии.

Строение валентной оболочки атома серы в возбужденном состоянии (состояние  ${\rm sp}^3{\rm d}^2$ - гибридизации)



Схемы взаимодействия атомов в молекуле серной кислоты



Все валентные электроны серы задействованы в образовании химических связей. Свободных электронных пар нет.

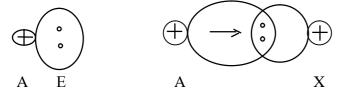
**3.** Записываем формулу XЧ в общем виде:  $AX_nE_m$ , где A - символ центрального атома, X- символ заместителей, m- количество заместителей (внимание: это количество атомов,

непосредственно связанных с центральным атомом, а не число химических связей!), Есимвол свободной электронной пары, п- количество свободных электронных пар центрального атома (его валентной оболочки, а не всего атома!).

Примеры 3.1. Молекула  $H_2O$ . A : O , X : H; m=2, n=2 (см. прим. 2.1)  $AX_2E_2$ .

**4.** Расставляем свободные электронные пары и заместители в порядке уменьшения электронной плотности на центральном атоме. Эта последовательность в общем виде выглядит следующим образом:  $E > X_1 \equiv > X_2 \equiv > X_3 = > X_4 = > X_5 - > X_6$ -

 $X_1$  и  $X_2$ ;  $X_3$  и  $X_4$ ;  $X_5$  и  $X_6$  - заместители, связанные с центральным атомом тройными, двойными и одинарными связями соответственно. Их электроотрицательности ( $\lambda$ ) соотносятся как:  $\lambda(X_1) < \lambda(X_2)$ ;  $\lambda(X_3) < \lambda(X_4)$ ;  $\lambda(X_5) < \lambda(X_6)$ .



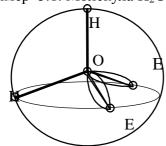
Свободные электронные пары полностью сосредоточены на центральном атоме, потому что их ничто от него не оттягивает, как в случае связывающей электронной пары. Сколь бы малой ни была электроотрицательность атома-заместителя, все равно он будет оттягивать на себя часть электронной плотности.

Та же логика действует и при сравнении связей, различающихся по кратности. При тройной связи заместитель оттягивает на себя электронную плотность, созданную шестью электронами (три электронные пары), при двойной - четырьмя, при одинарной - двумя. Очевидно, что в первом случае на центральном атоме останется всех больше электронной плотности. Если в частице имеются два и более заместителя, различающиеся электроотрицательностью, то большую часть связывающей электронной плотности "оставит" на центральном атоме заместитель с меньшей электроотрицательностью. Итак, наибольшим "приоритетом" по степени влияния на геометрию частицы обладает вид электронной пары (связывающая или свободная), затем различие кратности связи, и наименьшим - различие в электроотрицательности заместителей. Эта иерархия будет прослеживаться и в дальнейшем.

**5.** Рассчитываем *стерическое число* центрального атома:  $\mathbf{k} = \mathbf{m} + \mathbf{n}$ . Стерическое (пространственное) число показывает количество электронных пар (электронные пары двойных и тройных связей принимаем как единичные), которые надо разместить вокруг центрального атома таким образом, чтобы они испытывали наименьшее отталкивания друг от друга.

Характер взаимного расположения заместителей и свободных электронных пар вокруг центрального атома можно показать с помощью сферы. Для этого центральный атом помещают в центр некоторой сферы, а связывающие и свободные электронные пары направляют к максимально удаленным точкам на её поверхности.

Пример 5.1. Молекула  $H_2O$  ( $AX_2E_2$ ; k=2+2=4)



Однако более наглядным и легче запоминаемым является способ изображения с помощью многогранников (полиэдров) - полиэдрический способ (п.б). Полиэдр (греч.) [poly (много) + hedra (сторона)] - тело, ограниченное со всех сторон многоугольниками.

6. В зависимости от стерического числа (п.4) выбираем вид координационного многогранника (многоугольника). Внутри него "размещаем" центральный атом, а в вершинах - свободные электронные пары и заместители в установленном в п.4 порядке. При размещении первой свободной ЭП (если её нет, то первого заместителя) удобнее всего выбрать такую вершину, где эта ЭП будет испытывать наименьшее отталкивание от "будущих соседей". При размещении последующих ЭП и заместителей надо анализировать, где они будут испытывать наименьшее отталкивание от уже расставленных соседей. Мерой отталкивания может служить угол между орбиталями, поскольку он прямопропорционален расстоянию между центрами отрицательных зарядов электронной плотности. Чем больше угол, тем меньше отталкивание. В этом пункте мы стараемся выбрать наиболее энергетически выгодный вариант взаимного расположения ЭП ВО.

#### Виды координационных многогранников (многоугольников)

6.1. k=1 (XЧ : AXE<sub>0</sub>); "одноугольник"



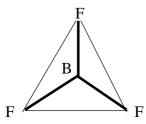
Частица имеет линейную конфигурация. Пример: молекула Н<sub>2</sub>.

6.2. k=2 (XЧ : AX<sub>2</sub>E<sub>0</sub>, AXE); "двуугольник"



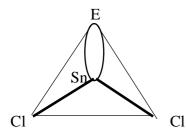
Частица имеет линейную конфигурацию; Пример: молекула BeCl<sub>2</sub>.

6.3. k=3 (XЧ :  $AX_3E_0$ ;  $AX_2E$ ;  $AXE_2$ ); координационный многоугольник - треугольник. Пример 6.3.1. Молекула  $BF_3$  ( $AX_3E_0$ ).



Молекула имеет треугольную конфигурацию.

Пример 6.3.2. Молекула  $SnCl_2$  ( $AX_2E$ ) E; Cl- x2



Молекула имеет угловую конфигурацию

К какой бы вершине равностороннего треугольника мы не направили свободную электронную пару, две связывающие электронные пары все равно будут под углом 120° к ней и друг к другу. Т.о., получаем три внешне неразличимые энергетически эквивалентные конфигурации.

Замечание. Название конфигурации частицы определяется видом фигуры, в вершинах которой находятся атомы (в п.6.3.2 - угол), а не видом координационного многогранника центрального атома (в п.6.3.2 - треугольник). В случае сложной геометрии частицы достаточно привести её рисунок, не давая название.

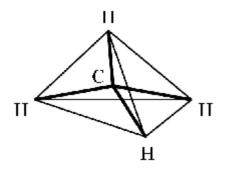
 $6.4. k = 4 (AX_4, AX_3E, AX_2E_2, AXE_3);$  координационный многогранник - тетраэдр\*.

\_\_\_\_\_

<sup>\* -</sup> Правильные полиэдры (платоновы тела) - многогранники со сторонами в виде правильных многоугольников. И в тех других углы при всех вершинах одинаковы. Тетраэдр, октаэдр (см. пример 6.6.1), икосаэдр построены соответственно из 4-х, 8-и, 20-и

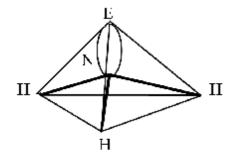
Пример 6.4.1. В случае, когда полиэдр - тетраэдр, порядок заполнения вершин произвольный, поскольку в итоге угол между двумя любыми ЭП будет 109.5°. Следовательно, одинаковым будет и их взаимное отталкивание.

Пример 1. Молекула  $CH_4$  ( $AX_4E_0$ ).



Молекула имеет тетраэдрическую конфигурацию

Пример 2. Молекула  $NH_3$  ( $AX_3E_1$ )



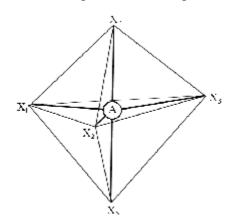
Молекула имеет тетраэдрическую конфигурацию

# $6.5. k=5 (AX_5E_0, AX_4E, AX_3E_2, AX_2E_3, ...);$ тригональная бипирамида.

Когда в химической частице с k=5 ЭП различаются по виду (связывающие, свободные) и/или химические связи - по кратности и/или заместители - по электроотрицательности, то надо учитывать следующее. ЭП испытывает меньшее отталкивание, если она направлена к экваториальной вершине. В этом случае под наименьшим из возможных углов к ней (угол в  $90^{\circ}$ ) будет две ЭП (аксиальные). Например, углы AFD и BFD. Если ЭП направлена к

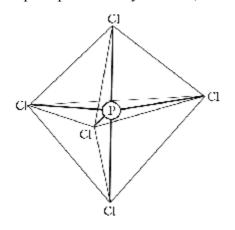
равносторонних треугольников, куб - из 6-и квадратов, пентагон-додекаэдр - из 12-и правильных пятиугольников.

аксиальной вершине, то у неё уже три "соседа" под углом 90° и энергия отталкивания в 1.5 раза больше. Т.о. при заполнении вершин тригональной бипирамиды необходимо вначале "истратить" экваториальные вершины, и только потом - аксиальные.



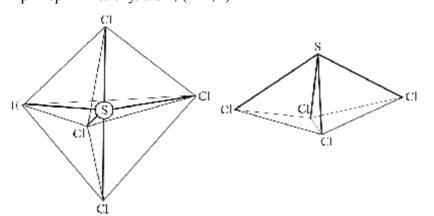
Экваториальные вершины –  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  Аксиальные вершины –  $X_4$ ,  $X_5$   $\angle X_4AX_5=180^\circ$   $\angle X_1AX_2=\angle X_2AX_3=\angle X_1AX_3=120^\circ$   $\angle X_1AX_4=\angle X_2AX_4=\angle X_3AX_4=\angle X_1AX_5=\angle X_2AX_5=$  =  $\angle X_3AX_5=90^\circ$ 

Пример 1. Молекула  $PCl_5$  ( $AX_5E_0$ )



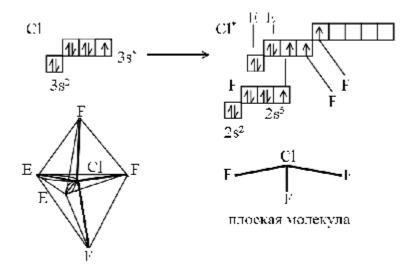
Молекула имеет тригонально-бипирамидальную конфигурацию

Пример 2. Молекула SF<sub>4</sub> (AX<sub>4</sub>E)



Реально молекула имеет искажённую квадратно-пирамидальную конфигурацию

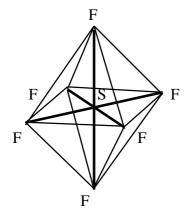
Пример 3. Молекула  $ClF_3$  ( $AX_3E_2$ )



Причины искажения валентных углов ∠FCIF будут рассмотрены ниже.

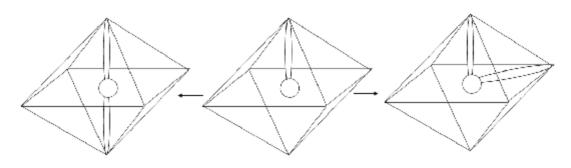
6.6. k=6 ( $AX_6E_0$ ,  $AX_5E_1$  ...); октаэдр (квадратная бипирамида).

Пример 1. Молекула  $SF_6$  ( $AX_6E_0$ ).



Пример 2. Молекула  $XeF_4$  ( $AX_4E_2$ ).

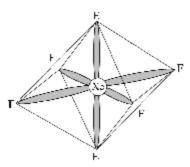
# Порядок заполнения (расположения второй орбитали)



вариант 1 (транс-форма)

вариант 2 (цис-форма)

В первом варианте угол между двумя свободными ЭП равен 180°, во втором - 90°. Выбираем транс-положение, поскольку в этом случае энергия отталкивания между орбиталями меньше.



Плоскоквадратная конфигурация

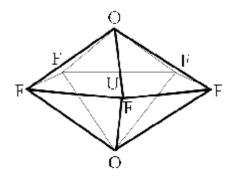
# 6.7. k=7 (AX<sub>7</sub>E<sub>0</sub>, AX<sub>6</sub>E<sub>1</sub> ...)

В случае k=7 и более все способы координации весьма близки по энергии и вид полиэдра определяется тонкими параметрами. Поэтому заранее дать точное предсказание практически невозможно. Однако даже наличие нескольких возможных моделей облегчает её экспериментальное определение.

Возможные координационные полиэдры:

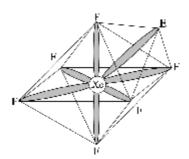
#### 6.7.1. Пентагональная бипирамида

Пример: ион  $[UO_2F_5]^{3-}$ 



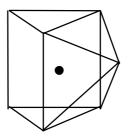
#### 6.7.2. Одношапочная квадратная бипирамида.

Пример: молекула ХеГ<sub>6</sub>



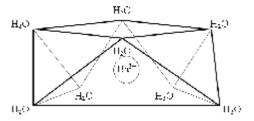
#### 6.7.3. Одношапочная тригональная призма

Пример: ион  $[NbF_7]^-$ 



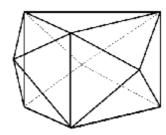
6.8. k=8. Наиболее часто встречается координация в виде квадратной (архимедовой) антипризмы.

Пример: ион бария  $Ba(H_2O)_8^{2+}$ 



6.9. k=9. Координация в виде трехшапочной тригональной призмы.

Пример: гидратированный ион иттрия (в водном растворе)  $Y(H_2O)_9^{3+}$ 



# Этап II. Оценка искажения валентных углов

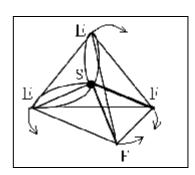
На предыдущем этапе мы в общих чертах определили геометрию молекулы. На данном этапе анализа необходимо принять во внимание различие в степени отталкивания между свободной и связывающей ЭП; связями с разной кратностью; ЭП, осуществляющими связь с разными по электроотрицательности заместителями, что приводит к искажению валентных углов по сравнению с идеальными.

#### 7. Оцениваем влияние свободных ЭП

Правило. Отталкивание между двумя свободными ЭП больше отталкивания между свободной и связанной ЭП и ещё больше отталкивания между двумя связанными ЭП:

E/E > E/X > X/X.

Пример 7.1 Молекула  $SF_2$  ( $AX_2E_2$ ) U(E/E)>U(X/X)



В первом приближении принимаем, что ЭП атома серы направлены к вершинам тетраэдра и угол между ними составляет  $109.5^{\circ}$ . В этом случае расстояние между центрами отрицательных зарядов свободных ЭП должно быть меньше такового у связывающих ЭП. Соответственно энергия отталкивания типа E/E [U(E/E)] должна быть больше энергии отталкивания U(X/X).

Для большей устойчивости частицы "природа" стремится выровнять эти энергии отталкивания путем увеличения угла между свободными ЭП и пропорциональным уменьшением валентного угла ∠FSF.

Искажение валентных углов молекулы можно показывать стрелками (см. рис.) или отражать с помощью символов.

Теория Гиллеспи: ∠ESE>∠ESF>∠FSF валентный угол ∠FSF<109.5°

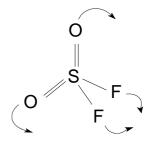
Эксперимент (расчет): ∠ESE=135°; ∠ESF=104°; ∠FSF=98°.

**8.** Оцениваем влияние различия кратности связей. Этот фактор, как правило, сказывается в меньшей степени, чем наличие свободных электронных пар, но в большей, чем различие электроотрицательности заместителей.

Правило. Отталкивание между кратными (двойными, тройными) связями больше, чем между кратной и одинарной и ещё больше, чем между одинарными:

 $C_3/C_3 > C_3/C_2 > C_2/C_2 > C_2/C_1 > C_1/C_1$ . В символе  $C_k$ , индекс k показывает кратность связи.

Пример. Молекула  $F_2SO_2$  (AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub>).  $\angle OSO > 109.5^{\circ}$ ;  $\angle OSF \approx 109.5^{\circ}$ ;  $\angle FSF < 109.5^{\circ}$ 



Молекула имеет тетраэдрическую конфигурацию. Как видно из рисунка, в пространстве валентного угла  $\angle O=S=O$  сосредоточена электронная плотность восьми электронов, угла  $\angle O=S-F$  - шести, угла  $\angle F-S-F$  - четырёх. Сопоставление энергии

отталкивания (U) этих зарядов ( $q_1$  и  $q_2$ ) с помощью классической электростатики  $U=q_{1*}$   $q_2$ /г говорит о различии в отталкивании электронных облаков разнотипных связей (если все валентные углы одинаковы). Согласно теории Гиллеспи энергии отталкивания орбиталей могут быть выровнены в результате изменения углов в следующем порядке  $\angle OSO > \angle OSF > \angle FSF$ . Имеющиеся экспериментальные данные полностью подтверждают этот прогноз:  $\angle OSO = 124.0^{\circ}$ ,  $\angle FSF = 96.1^{\circ}$ .

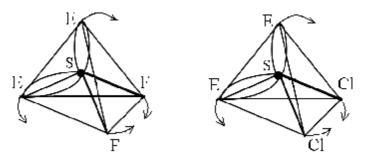
#### 9. Оцениваем влияние различия электроотрицательности заместителей.

Правило: Валентные углы  $\angle XAX'$  будут тем меньше, чем больше электроотрицательность заместителей X и X'.

Пусть в молекуле  $AX_4$  ( $AX_2X'_2E_0$ ) электроотрицательность заместителей ( $\lambda$ ) соотносится следующим образом:  $\lambda(X) < \lambda(X')$ . Тогда для валентных углов будет справедливо соотношение  $\angle XAX > \angle XAX' > \angle X'AX'$ .

Пример. Сопоставьте валентные углы в молекуле  $SF_2$  и  $SCl_2$ .

Обе молекулы имеют угловое строение:



Поскольку электроотрицательность атомов фтора меньше, чем атомов хлора, то в первом случае при правильном тетраэдрическом угле расстояние между центрами отрицательных зарядов больше и отталкивание меньше. Следовательно, при выравнивании энергий отталкивание между свободными ЭП и связями S-X, связи S-F могут приблизиться друг к другу на меньшее расстояние. Таким образом, в реальных молекулах ∠FSF должен быть меньше угла ∠CISCI. Экспериментальное данные это подтверждают:

∠FSF=98.0°; ∠ClSCl=102.9°.

#### Пример полного решения задачи

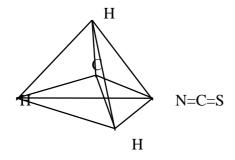
Определить геометрию молекулы  $H_3$ CNCS и оценить искажение валентных углов в ней.

І.Определение общей геометрии молекулы

1. Графическая формула молекулы

$$H - C - N = C = S$$

- 2. Пусть центральный атом: атом углерода в группе СН<sub>3</sub>.
- 3.Общая формула молекулы  $AX_4E_0$  (A: C; X: H-,H-, N-)
- 4.Заместители в порядке уменьшения электронной плотности на центральном атоме: H-, H-, N-  $[\lambda(H)=2.1;\lambda(N)=3.0]$ 
  - 5. Стерическое число k=4+0=4
  - 6. Координационный многогранник тетраэдр.

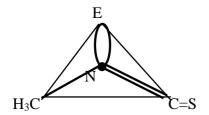


II. Искажение валентных углов.

Так как электроотрицательность атомов водорода меньше, чем у атомов азота, то отталкивание между связями С-H будет больше, чем между связями С-H и С-N. Следовательно:  $\angle$ HCH >  $\angle$ HCN;  $\angle$ HCH > 109.5°;  $\angle$ HCN < 109.5°

2. Пусть центральный атом – атом азота.

Общая формула  $AX_2E$ . Электронные пары и заместители, в порядке уменьшения электродонорной способности:  $H_3C$ -, =C(=S). Стерическое число: k=2+1=3. Конфигурация фрагмента молекулы – треугольная.



Искажение валентного угла: ∠C-N=C < 120°

3. Пусть центральный атом – второй атом углерода ( $H_3C^1$ - $N=C^2=S$ )

Общая формула  $AX_2E_0$ 

Порядок заполнения: S=, N-

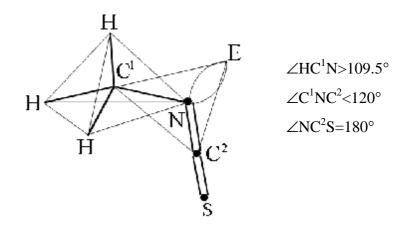
Стерическое число: k=1+1=2. Координационный многоугольник: "двуугольник"

(

(CH<sub>3</sub>)N O S

Валентный угол не искажен (180°).

Таким образом, молекула имеет следующий вид:



# 4.2. Межмолекулярное взаимодействие

# 4.2.1. Водородные связи

Водородные связи – связи, возникающие между молекулами, в состав которых входят атомы водорода, химически связанные с сильно-электроотрицательными атомами (**F**, **O**, N, Cl). Эти атомы практически полностью перетягивают на свои орбитали электроны атомов водорода, в результате чего на них образуется существенный отрицательный заряд, а на водороде – положительный. Образовавшиеся заряды взаимодействуют друг с другом, как например в жидкой воде:  $H_2O^{\delta_\bullet}\bullet \bullet \bullet H^{\delta_+}$ -O- $H^{\delta_+}\bullet \bullet \bullet O^{\delta_-}$ Н2. Именно из-за образования прочных водородных связей, вода при обычных условиях – жидкость, а не газ, как, например, сероводород, где таких связей нет.

Энергия водородной связи: 5-50 кДж/(моль связей), т.е. она слабее, чем химическое взаимодействие. Эти связи, как правило, направлены и насыщаемы.

Некоторые химические соединения, где имеются водородные связи: вода, растворы кислородсодержащих кислот, спирты, фтористоводородная кислота  $(H_2F_2)$ , аммиак, амины, белки и т.д.

# 4.2.2. Ван-дер-Ваальсовы связи

Ван-дер-Ваальсовы связи – специфическая форма взаимодействия химически несвязанных атомов (молекул). Природа этого взаимодействия сложна и её рассмотрение

выходит за рамки данного пособия.

Энергия ван-дер-ваальсовых связей: <5 кДж/моль (слабее, чем водородная и химическая связь). Эти связи разрываются уже при легком нагревании вещества, поскольку энергия теплового движения частиц становится сопоставима с энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. Эти связи ненаправлены и ненасыщаемы.

Некоторые химические вещества, где имеются Ван-дер-Ваальсовы связи: твердые и сжиженные газы, в том числе – инертные, все молекулярные жидкости (бензол, спирты, вода и т.д.).

#### 4.3. Строение и физические свойства макровещества

Физические свойства веществ определяются их строением, т.е. тем, какие виды взаимодействия имеются между атомами и молекулами в них.

Для предсказания свойств веществ необходимо выяснить какой характер имеют химические связи в нем — ковалентные, ионные или металлические и каково строение вещества — построено оно из молекул или атомов.

Большинство твёрдых веществ представляют собой кристаллические тела, строение которых напоминает как бы бесконечный во всех направлениях узор – кристаллическую решётку. В узлах такой решётки и расположены "строительные частицы" кристалла - атомы или молекулы. Если это атомы, то они взаимодействуют посредством химических связей, и при тех или иных физических воздействиях требуются достаточно большие затраты энергии чтобы одновременно разорвать эти связи. Если это молекулы, то взаимодействие между ними незначительное и может быть разрушено даже при слабых воздействиях. Наличие внутри молекул прочных химических связей между атомами в данном случае роли не играет, т.к. при физических преобразованиях вещества они не рвутся. Ионные связи по своей энергии сопоставимы с ковалентными, однако их ненаправленность позволяет смещать ионы друг относительно друга не разрушая сами связи, которые по сути есть электростатическое взаимодействие. Особое место в этой системе представлений занимают кристаллы "замороженных" инертных газов. В них в узлах кристаллической решётки находятся атомы этих газов, однако они связаны не химическими, а очень слабыми межмолекулярными связями.

#### Литература

- 1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высшая школа. 1978. 304 с.
- 2. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа. 1984. 295с.
- 3. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир. 1975. 280 с.

# ГЛАВА 5. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

Прежде всего, хотелось бы отметить, что библиотека ННГУ укомплектована очень хорошими учебниками по кристаллографии и кристаллохимии (см. список литературы). Эти учебные пособия полностью раскрывают проблематику данной главы и поэтому здесь приводятся только ключевые характеристики кристаллических структур материалов. В заключении данной главы приведен перечень разделов, которые, по мнению автора, необходимо освоить специалисту для грамотной работы в области материаловедения.

#### 5.1. Общие характеристики кристаллической решетки

Расположение атомов вещества в кристалле характеризуется периодическим повторением позиций. Двумерный аналог кристаллической решетки приведен на рис.1. С геометрической точки зрения картину можно рассматривать, как повторение мотива в расположении атомов через интервал **a** в одном направлении и **b** в другом. Интервалы **a** и **b** называются единичными трансляциями.

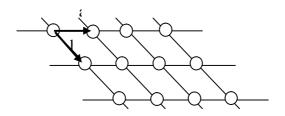


Рис.1. Двумерный аналог кристаллической решетки

*Трансляция* — движение параллельного переноса кристаллического пространства как целого, при котором оно периодически совмещается.

Периодическое повторение какой-либо точки трансляциями **a** и **b** порождает бесконечную совокупность точек называемую решеткой. Эти представления относятся также к повторению в трех измерениях. Повторение геометрической точки в трех направлениях трансляциями **a**, **b** и **c** порождает кристаллическую (пространственную) решетку.

Геометрические точки, образующие решетку, называются *узлами*. Область, определяемая тремя единичными некомпланарными (не лежащими в одной плоскости) трансляциями принимается за элементарную ячейку.

Элементарная ячейка — это параллелепипед, построенный на трех некомпланарных трансляциях.

Элементарную ячейку в принципе можно выбрать различным образом (рис.2), но есть определенные требования к ее выбору.

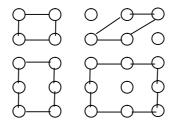


Рис.2. Варианты выбора элементарных ячеек

- 1. Симметрия выбранной ячейки должна быть такой же, как и симметрия всей решетки.
- 2. Число прямых углов выбранной ячейки должно быть максимальным.
- 3. При соблюдении первых двух условий, объем ячейки должен быть минимальным.
- 4. При соблюдении первых трех условий желательно ячейку выбрать, так, чтобы она имела центр инверсии.

Кристаллическая решетка, отнесенная к определенной координатной системе, характеризуется шестью скалярными параметрами: тремя линейными - a, b, c, и тремя угловыми - a, b, g.

В зависимости от соотношения линейных и угловых параметров кристаллы можно разделить на семь *сингоний* (систем), относящихся к трем категориям: низшей, средний и высшей (табл.1).

Таблица 1. Характеристика сингоний

Категория	Сингония	a, b, c	a, b, g	
Высшая	Кубическая	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	
	Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	
Средняя	Тригональная	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	
	Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	
	Ромбическая	a ≠ b ≠ c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	
Низшая	Моноклинная	a ≠ b ≠ c	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}; \beta \neq 90^{\circ}$	
	Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$	

Решетка может быть центрирована 4 способами (рис.3). Вид центровки принято обозначать латинскими буквами: примитивная – Р (фактически нецентрированная),

базоцентрированная – A или B или C (направления центровки вдоль осей x, y, z соответственно), объемоцентрированная – I и гранецентрированная – F.

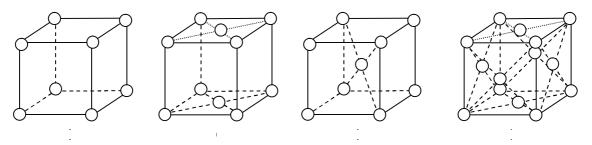


Рис.3. Типы центровки элементарных ячеек

Если одновременно указать сингонию и возможный способ центровки ячейки, то можно получить все типы кристаллических решеток, которых оказывается всего 14 (рис. 4). Их называют *решетки Брав*э, по имени выдающегося французского ученого, который впервые их вывел.

В *кубической* системе имеются три типа ячеек Бравэ – Р, I и F. Базоцентрированной кубической ячейки не существует, т.к. куб характеризуется четырьмя осями симметрии третьего порядка.

В *темрагональной* системе решеток Бравэ две: Р и І. *Гексагональная* система представлена Р-ячейкой, в основании которой лежит ромб с углом 120°. Отметим, что обычно ячейки гексагональной сингонии изображают для наглядности не одной, а тремя ячейками Бравэ, слагающими вместе гексагональную призму. *Тригональная* система может иметь только непримитивную ячейку Бравэ, так как лишь при этом условии симметрия решетки сохраняется. Данную ячейку можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной (внутренней) диагонали Р-ячейки на высотах  $\frac{1}{3}$  и

 $\frac{2}{3}$ . Обычно ее называют *ромбоэдрической* и обозначают R. Симметрия *ромбической* решетки и ее узлов допускает существование всех четырех ячеек Бравэ. В *моноклинной* системе, кроме P-ячейки, существует еще C-ячейка с центровкой пары прямоугольных граней. Для решетки *триклинной* симметрии обычно выбирают P-ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к 90°.

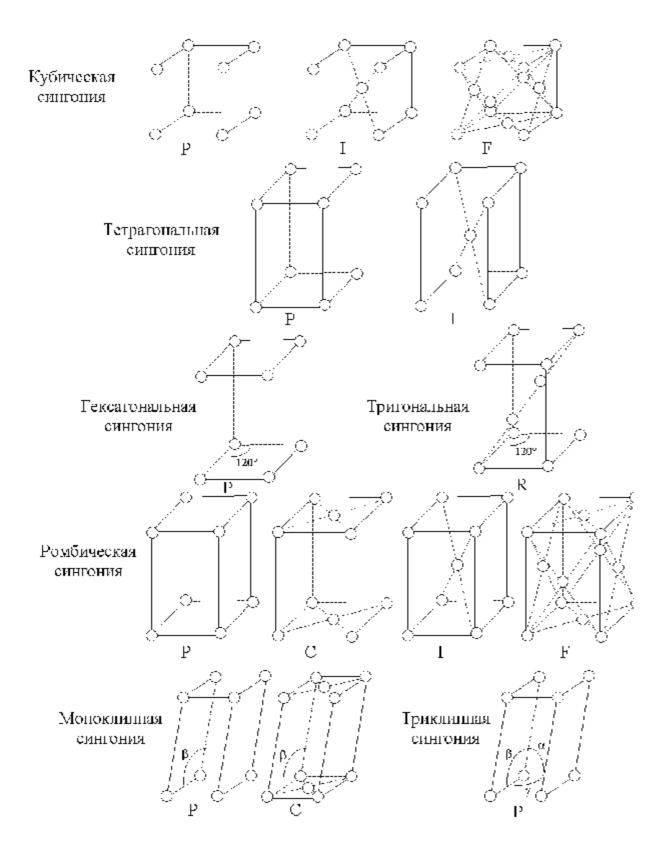


Рис.4. Решетки Бравэ

# **5.2.** Узловые плоскости. Индексы Миллера (hkl)

Ориентация атомных плоскостей в трехмерном пространстве, от которых возможно получить "отражение" рентгеновских лучей, однозначно определяется кристаллографическими индексами плоскости — индексами Миллера (hkl). Под кристаллографическими индексами понимают три целых числа (hkl), равных числу частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки **a**, **b** и **c** данным семейством плоскостей. Индексы записывают в круглых скобках (рис.10).

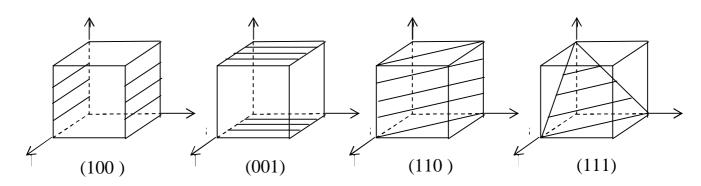


Рис. 5. Индексы Миллера некоторых плоскостей кубической решетки

Между индексами (hkl), величиной межплоскостного расстояния ( $d_{hkl}$ ) и периодами решетки существует математическая зависимость. Для каждой сингонии эта зависимость может быть представлена своим уравнением:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$
 (кубическая ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 a + 2(h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 a - \cos a)}{a^2 (1 - 3\cos^2 a + 2\cos^3 a)}$$
 (тригональная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hh}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
 (тетрагональная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + h \cdot k + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
 (гексагональная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
 (ромбическая ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos b}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 b} \right] + \frac{k^2}{b^2}$$
 (моноклинная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{B}, \text{ где}$$
 
$$B = 1 + 2 \cdot \cos a \cdot \cos b \cdot \cos g - \cos^2 a - \cos^2 b - \cos^2 g$$
 
$$A = \frac{h^2 \cdot \sin^2 a}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 b}{b^2} + \frac{l^2 \cdot \sin^2 g}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot (\cos a \cdot \cos b - \cos g)}{a \cdot b} + \frac{2 \cdot k \cdot l \cdot (\cos b \cdot \cos g - \cos a)}{b \cdot c} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos g \cdot \cos a - \cos b)}{a \cdot c}$$
 (триклинная ячейка).

## 5.3. Число формульных единиц в элементарной ячейке соединения

Химическую формулу кристаллического соединения можно задать соотношением количества атомов в структуре, используя целочисленные коэффициенты. Например, NaCl (1:1), , CaF<sub>2</sub> (1:2) и т.д. С учетом этого число формульных единиц (**Z**) показывает, на сколько надо умножить стехиометрические коэффициенты в формуле, чтобы определить количество атомов того или иного элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку. Кратность позиции зависит от количества элементарных ячеек-соседей, которым одновременно принадлежит данный атом в бесконечной кристаллической решетке. В качестве примера на рис. 6 приведена элементарная ячейка NaCl. Как видно из рисунка, атомы натрия занимают 8 позиций с долей  $\frac{1}{8}$  и 6 позиций с долей  $\frac{1}{2}$ , следовательно, для атомов натрия  $Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ ; атомы хлора занимают 12 позиций с долей  $\frac{1}{4}$  и 1 позицию с долей 1, следовательно, для атомов хлора  $Z = 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 4$ . Таким образом, число формульных единиц в элементарной ячейки хлорида натрия равно четырем.

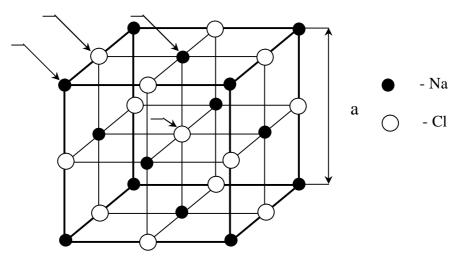


Рис.6. Элементарная ячейка структуры хлорида натрия (нал стрелками указана лоля позиций)

Определив параметры элементарной ячейки, можно с помощью уравнения (1) определить число формульных единиц.

$$Z = \frac{r \cdot V \cdot N_A}{M}$$
 (в системе СИ) или  $Z = \frac{r \cdot V}{M \cdot 1.66}$  (1)

, где  $\rho$  - плотность вещества ( $\Gamma/\text{см}^3$ ),

V – объем элементарной ячейки ( $Å^3$ ),

М – молярная масса вещества (г/моль).

Плотность вещества определяют экспериментально. Объем, в частности, кубической элементарной ячейки  $V=a^3$ . Полученное при расчете значение Z округляют до целого числа. Близость к целому числу является дополнительным критерием правильности расчета периодов элементарной ячейки.

## 5.4. Дефекты в кристаллических телах

Кристаллическая решетка, в которой отсутствуют нарушения сплошности и все узлы заполнены однородными атомами называется идеальной кристаллической решеткой (рис. 7).

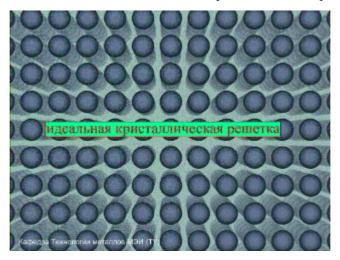


Рис. 7. Идеальная кристаллическая решетка

В решетке реального кристалла могут находиться различные дефекты. Все дефекты кристаллической решетки принято делить на точечные, линейные, поверхностные и объемные.

**Точечные** дефекты соизмеримы с размерами атомов. К ним относятся вакансии, т.е. незаполненные узлы решетки, межузельные атомы данного вещества, примесные атомы замещения, т.е. атомы, по диаметру соизмеримые с атомами данного металла и примесные атомы внедрения, имеющие очень малые размеры и поэтому находящиеся в междоузлиях. Влияние этих

дефектов на прочность материала может быть различным в зависимости от их количества в единице объема и характера.

**Линейные** дефекты имеют длину, значительно превышающую их поперечные размеры. К ним относятся дислокации, т. е. дефекты, образующиеся в решетке в результате смещений кристаллографических плоскостей.

Дислокации бывают двух видов. Наиболее характерной является краевая дислокация (рис. 8). Она образуется в результате возникновения в решетке так называемой *полуплоскости* (экстраплоскости).

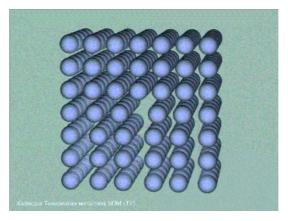


Рис. 8. Схема краевой дислокации

Нижний ряд экстраплоскости собственно и принято называть дислокацией.

Другим типом дислокации является винтовая дислокация, которая представляет собой некоторую условную ось внутри кристалла, вокруг которой закручены атомные плоскости (рис.9).

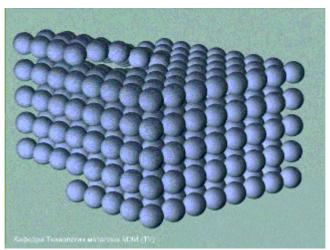


Рис. 9. Схема винтовой дислокации

В винтовой дислокации, так же как в краевой, существенные искажения кристаллической решетки наблюдаются только вблизи оси, поэтому такой дефект может быть отнесен к линейным.

Дислокации обладают высокой подвижностью, поэтому существенно уменьшают прочность металла, так как облегчают образование сдвигов в зернах-кристаллитах под действием приложенных напряжений.

Дислокационный механизм сдвиговой пластической деформации внутри кристаллов может привести к разрушению изделия. Таким образом, дислокации непосредственно влияют на прочностные характеристики материала.

Для оценки этого влияния используется плотность дислокаций, под которой принято понимать отношение суммарной длины дислокаций к объему содержащего их металла. Плотности дислокаций измеряется в см $^{-2}$  или м $^{-2}$ .

Максимальная плотность дислокаций, может составить 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>. При дальнейшем росте плотности дислокаций происходит разрушение металла.

**Поверхностные** дефекты включают в себя главным образом границы зерен (рис.10). На границах кристаллическая решетка сильно искажена. В них скапливаются перемещающиеся изнутри зерен дислокации.

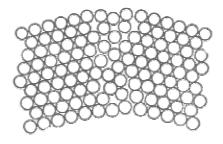


Рис.10. Структура границы двух соседних кристаллических зерен

Другой вид поверхностных дефектов — это *плоскости двойникования*, по которым происходит закономерное срастание зерен кристалла (рис. 11).

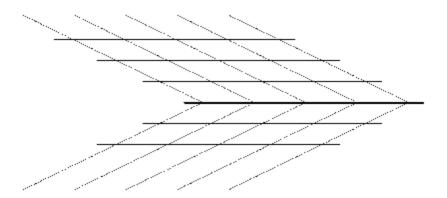


Рис. 11. Плоскость двойникования кристаллов (выделена яркой линией)

**Объемные** дефекты кристаллической решетки включают трещины и поры. Наличие данных дефектов, уменьшая плотность материала, снижает его прочность.

Кроме того, трещины являются сильными концентраторами напряжений, в десятки и более раз повышающими напряжения создаваемые рабочими нагрузками. Последнее обстоятельство наиболее существенно влияет на прочность материала.

# 5.5. Программа курса "Строение кристаллических тел"

- 1. Кристаллическая структура
- 2. Кристаллическая решетка (узлы, трансляции)
- 3. Элементарная ячейка кристаллической структуры и решетки
- 3.1. Определение
- 3.2. Параметры
- 3.3. Правила выбора
- 3.4. Число формульных единиц
- 3.5. Координаты атомов
- 4. Внешняя симметрия кристаллов
- 4.1. Гномостереографическая проекция
- 4.2. Операции и элементы симметрии
  - 4.2.1. Центр инверсии
  - 4.2.2. Плоскость зеркального отражения
  - 4.2.3. Поворотные оси
  - 4.2.4. Инверсионно-поворотные и зеркально-поворотные оси
- 4.3. Теоремы о сочетании операций симметрии
- 4.4. Точечные группы симметрии кристаллов
  - 4.4.1. Определение
  - 4.4.2. Генераторы групп
  - 4.4.3. Классификация по сингониям
  - 4.4.4. Символики Шенфлиса и Германа-Могена
  - 4.4.5. Примеры
- 5. Внутренняя симметрия кристаллов
- 5.1. Типы центровки элементарных ячеек
- 5.2. Классификация элементарных ячеек по сингониям
- 5.3. Ячейки Бравэ
- 5.4. Теоремы о сочетании трансляций с другими операциями симметрии
  - 5.4.1. Плоскости скользящего отражения (a, b, c; n; d)
  - 5.4.2. Винтовые оси
- 5.5. Пространственные группы симметрии кристаллов
  - 5.4.1. Определение
  - 5.4.2. Символики Шенфлиса и Германа-Могена

- 5.4.3. Примеры
- 5.6. Правильная система точек
- 5.7. Полное описание структуры кристалла
- 6. Структурные справочники, базы данных и программное обеспечение
- 6.1. Программа "ATOMS"
- 6.2. "Боннская база данных"
- 6.3. "Кембриджская база данных"
- 7. Основы кристаллохимии
- 7.1. Принцип плотнейших упаковок
- 7.2. Энергия кристаллической решетки
- 7.3. Полиморфизм
- 7.4. Изоморфизм
- 7.5. Морфотропия
- 8. Дефекты структуры твердых тел
  - 8.1. Точечные дефекты
    - 8.1.1. Вакансия
    - 8.1.2. Междоузельные частицы
    - 8.1.3. Примесные дефекты
      - 8.1.4. Дефекты электронной структуры
  - 8.2. Линейные дефекты (дислокации)
    - 8.2.1. Краевая дислокация
    - 8.2.2. Винтовая дислокация
  - 8.3. Поверхностные дефекты
    - 8.3.1. Двойники
    - 8.3.2. Границы зёрен
  - 8.4. Объёмные дефекты

## Литература

- 1. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа. 1984. 376 с.
- 2. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. М.: Физматлит. 2004. 500 с.
- 3. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Издательство МГУ. 1987. 275 с.
- 4. Князев А.В., Сулейманов Е.В. Учебно-методическое пособие "Основы рентгенофазового анализа". Н.Новгород: ННГУ. 2005. 24 с.

# ГЛАВА 6. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Неорганические стекла относятся к числу наиболее древних материалов, они используются человеком уже в течение многих столетий, и сведения о них приобретались постепенно. Все это время составы стекол находили эмпирически и из стекла изготовляли только украшения или предметы повседневного обихода. Но в начале девятнадцатого века начинается активизация науки о материалах, получают новые стекла с особыми физическими и химическими свойствами, которые удовлетворяют определенным требованиям техники. Широкое применение оптических приборов стимулировало не только разработку методов производства стекол более высокого качества, без пузырьков и неоднородностей, но также и поиск новых составов стекол с высокой химической стойкостью и такими оптическими Свойствами, которые бы облегчили изготовление высококачественных линз.

В 1824 г. Британское королевское общество создало комитет для рассмотрения методов улучшения оптических стекол для телескопов. В результате над этой проблемой в течение ряда лет работал Фарадей вместе с Доллондом и Хершелом. Во второй половине XIX века наиболее важные работы по оптическим стеклам проводились в Германии Шоттом совместно с Аббе и Цейссом. На базе их исследований в 1884 г. были основаны Иенские стекольные заводы Шотта и К<sup>0</sup> для промышленного производства новых стекол. Эти ранние исследования имели большое значение, так как именно на этой стадии была сделана первая попытка систематического изучения взаимосвязи между составом стекла и его физическими и химическими свойствами, и в то же время эти исследования показали, что состав стекол может быть самым различным.

В XX веке развитие электротехнической и электронной промышленности столь же сильно способствовало появлению новых стекол. Первое время стекла, пригодные для производства простых ламп накаливания и электронных ламп, получали, незначительно варьируя состав обычных и свинцовых стекол (хрусталя). Однако вскоре понадобились особые стекла, например, стекла для натриевых и ртутных уличных фонарей и для электронных ламп большой мощности. В настоящее время развитие новой техники в значительной степени стимулируют исследования таких материалов, как стеклокерамика (ситаллы), полупроводниковые стекла и стекла для лазеров.

Развитие производства технических стекол сопровождалось ростом чисто научного интереса к проблеме стеклообразования в неорганических системах. Систематические исследования в совокупности с теми сведениями, которые были накоплены в прошлом,

показали, что многие неорганические соединения и смеси этих соединений могут образовывать стекла.

Понимание явления стеклообразования важно по целому ряду причин. Во-первых, с научной точки зрения необходимо точно понять химические, структурные и другие факторы, определяющие пределы, в которых материал существует в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Эта проблема равнозначна пониманию того, почему железо при комнатной температуре находится в твердом состоянии, вода — в жидком, а кислород — в газообразном. Во-вторых, эта проблема имеет практическое значение. Материаловед должен знать факторы, определяющие область стеклообразования в системе, которой он занимается, а также устойчивость стекол внутри этой области, т. е. должен знать, насколько легко различные составы образуют стекла без кристаллизации.

Но до полного понимания явления стеклообразования еще далеко. Главным образом это объясняется тем, что и в настоящее время еще не представляется возможным получить достаточно подробные сведения о структуре жидкостей, из которых образуются стекла. Однако сейчас ученые все больше приходят к единому мнению о наиболее важных из этих факторов, хотя многое еще неизвестно.

Далее рассматриваются основные вопросы теории стеклообразования неорганических веществ. Особенности стеклообразования полимеров, для которых данное явление, наверное, еще более характерно, рассматривается в главе, посвященной этим материалам.

#### 6.1. Физическая природа стекла

Большинство элементов и неорганических соединений плавится с образованием жидкостей, вязкость которых примерно такая же, как у воды (табл. 1). Когда такие жидкости охлаждаются, при температуре, соответствующей температуре плавления, происходит быстрая кристаллизация, причем она происходит даже при очень быстром охлаждении.

Таблица 1. Вязкость различных жидкостей при температуре плавления

Вещество	Т. пл., <sup>0</sup> С	Вязкость, пз	Вещество	Т. пл., <sup>0</sup> С	Вязкость, пз
Вода	0	0.02	$As_2O_3$	309	108
LiCI	613	0.02	$B_2O_3$	450	105
CdBr <sub>2</sub>	567	0.03	${ m GeO}_2$	1115	107
Na	98	0.01	$SiO_2$	1710	107
Zn	420	0.03	BeF <sub>2</sub>	540	> 107

Fe	1535	0.07			
----	------	------	--	--	--

Правда, маленькие капли жидкости можно переохладить намного градусов ниже температуры плавления, но охлаждение нельзя продолжать бесконечно долго: произойдет кристаллизация. Существует ряд веществ (некоторые из них приведены в правой части табл. 1), образующих при плавлении очень вязкие жидкости. Если такую жидкость выдерживать некоторое время при температуре немного ниже температуры плавления, она будет медленно кристаллизоваться, так как в этих условиях кристаллическая фаза термодинамически более устойчива, чем жидкость. Если же вместо того, чтобы поддерживать температуру постоянной, жидкость непрерывно охлаждают, то в зависимости от скорости охлаждения кристаллизация может произойти, а может и не произойти. Если скорость охлаждения очень мала, жидкость будет кристаллизоваться, по крайней мере, до некоторой степени, но при больших скоростях охлаждения кристаллизация не произойдет, даже если значительно снизить температуру. По мере понижения температуры вязкость жидкости непрерывно возрастает и, в конце концов, достигает такой большой величины, что вещество уже находится в твердом состоянии. Это твердое вещество называется стеклом.

Приведенное описание даёт возможность понять часто цитируемое определение стекла, которое было предложено Американским обществом по исследованию материалов: «Стекло — это неорганический продукт плавления, охлажденный до твердого состояния без кристаллизации». Это определение без всякой необходимости ограничено словом неорганический; многие органические вещества также образуют стекла.

Взаимосвязь между жидким, кристаллическим и стеклообразным состояниями лучше всего объяснить с помощью диаграммы объем — температура для стеклообразующего вещества, показанной на рис. 1. При охлаждении жидкости из состояния, обозначенного точкой a, объем её уменьшается по прямой ab. Если скорость охлаждения достаточно мала и в расплаве присутствуют центры кристаллизации, при температуре T, произойдет кристаллизация, сопровождающаяся уменьшением объем на величину bc. В ходе дальнейшего охлаждения объем кристаллического вещества уменьшается (по прямой cd). Но если скорость охлаждения достаточно велика, кристаллизация при температуре  $T_f$  не происходит. В результате последующего охлаждения объем переохлажденной жидкости уменьшается по прямой bc, которая представляет собой продолжение прямой ab. При определенной температуре  $T_g$  кривая переохлажденной жидкости резко изменяет направление и дальше идет почти параллельно линии, характеризующей уменьшение

объема кристаллическою вещества. Температура  $T_g$ , при которой наблюдается излом кривой объем — температура для переохлажденной жидкости, называется температурой начала интервала размягчения или температурой стеклования. Вещество можно называть стеклом только в том случае, когда температура его ниже  $T_{\it g}$ . В интервале температур между  $T_g$  и  $T_f$  вещество представляет собой переохлажденную жидкость. При  $T_g$  вязкость вещества очень велика: около  $10^{13}$  nз. Различие между переохлажденной жидкостью и стеклом станет понятным, если рассмотреть, как изменятся свойства стекла, если поддерживать постоянную температуру T (которая немного ниже температуры  $T_g$ ). Объем стекла при этом медленно уменьшается, и конечное его значение отвечает точке пересечения прямой, соответствующей температуре T, и пунктирной линии, являющейся зависимости объем — температура для переохлажденной продолжением кривой жидкости. Другие свойства стекла также меняются со временем при температуре, близкой к температуре стеклования. Этот процесс, при котором стекло достигает более устойчивого состояния, называют стабилизацией. При температурах выше  $T_g$  такая зависимость свойств от времени не наблюдается.

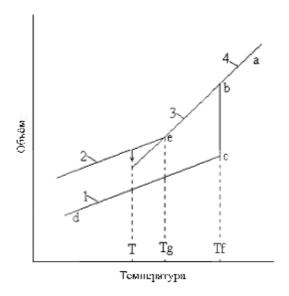


Рис. 1. Соотношение между стеклообразной, жидкой и твердой фалами (1 — кристаллическая фаза; 2 — стеклообразная фаза; 3 — переохлажденная жидкость; 4 — жидкая фаза)

Переохлажденная жидкость не может достигнуть более устойчивого состояния без кристаллизации. В отличие от переохлажденной жидкости стекло при температуре значительно ниже  $T_g$  может в принципе достичь более устойчивого состояния в течение достаточно длительного периода времени. В результате влияния стабилизации свойства стекла зависят в определенной степени от скорости охлаждения, особенно в интервале,

близком к  $T_g$ . Кроме того, точное значение  $T_g$  зависит от скорости охлаждения: оно тем ниже, чем меньше скорость охлаждения.

Из приведенного выше ясно, что переход вещества из устойчивого жидкого состояния в стеклообразное происходит постепенно. Кажущийся разрыв при  $T_g$  обусловлен только тем, что вещество при определенных скоростях охлаждения не может приспособиться к изменившейся температуре, Поэтому можно ожидать сходства между структурами жидкости и стекла для данного материала. Это подтверждают результаты исследований с применением метода дифракции рентгеновских лучей; на дифрактограммах жидкости и стекла примерно в одних и тех же положениях имеются широкие диффузные кольца, в то время как для кристаллических материалов характерны четкие кольца. Структуры как стекла, так и жидкости характеризуются отсутствием  $\partial$  порядка, характерного для кристаллических веществ.

# 6.2. Химическая природа неорганических стекол

Следует еще раз подчеркнуть, что способность вещества к стеклообразованию зависит не только от его химического состава, но также и от скорости охлаждения. Если скорость охлаждения чрезвычайно мала, ни один материал не будет образовывать стекло. Хотя мы и нельзя утверждать обратного, т.е. что при очень большой скорости охлаждения все материалы будут образовывать, стекло, известно, что возможность стеклообразования зависит от скорости охлаждения. Так как максимально возможная скорость охлаждения зависит от объема охлаждаемого материала, некоторые материалы образуют стекло, когда их плавят в количестве нескольких миллиграммов, и не образуют его при плавлении навески в несколько граммов. При составлении списка рассмотренных ниже стеклообразующих веществ в него были включены только вещества, образующие стекла при плавлении и обычном охлаждении навески более 20 мг. Этот предел установлен не совсем произвольно, а исходя из того, что 20 мг достаточно для подтверждения рентгеновским методом образования стекла. Используя такое количество вещества, можно без больших затруднений с помощью микроскопа с малой разрешающей способностью наблюдать плавление и охлаждение, а также определять некоторые простые свойства, например плотность и показатель преломления.

#### ЭЛЕМЕНТЫ

Стеклообразующие элементы находятся только в V и VI группах периодической системы. Сера и селен легко образуют стекла. При охлаждении жидкого кислорода Уол наблюдал образование прозрачного изотропного твердого вещества. Маккензи и др.

критически пересмотрели это утверждение и пришли к выводу, что существование стеклообразною кислорода маловероятно, а «стеклом» Уола, по-видимому, является кубическая у-модификация кристаллического кислорода. Исходя из того, что при затвердевании расплава теллура наблюдается неправильное изменение объема, Теплер предположил, что теллур будет образовывать стекло. Фрерикс показал, что при охлаждении расплавленного теллура стекло, не образуется. Эллис получил стеклообразную модификацию фосфора, нагревая белый фосфор выше 250° под давлением более 7 кбар. Эту же модификацию белого фосфора можно также получить, нагревая белый фосфор в присутствии ртути, действующей как катализатор, в эвакуированной запаянной ампуле при 380°.

## ОКСИДНЫЕ СТЕКЛА

Окислы  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и  $As_2O_3$  легко образуют стекла,  $Sb_2O_3$  также образует стекло, но при очень быстром охлаждении.

Скорость охлаждения расплава, помимо объема, определяет ряд других факторов. Это коэффициент тепловой диффузии, теплоотдача излучением, геометрия (форма) образца и условия теплоотдачи с поверхности. Кроме того, скорость охлаждения на поверхности расплава выше, чем внутри него.

Каждый из окислов  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ , и  $As_2O_3$  можно расплавить в присутствии второго окисла или смеси окислов, и расплав при охлаждении образует стекло, однако обычно существует предельная концентрация добавляемых окислов.

Так, в двойной системе  $SiO_2$ — $Na_2O$  стеклообразование наблюдается в широком интервале составов: от двуокиси кремния до 47 мол.%  $Na_2O$ .

Кроме этой группы из пяти стеклообразующих окислов, известна группа, в которую входят  $TeO_2$ ,  $SeO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $A1_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  и  $V_2O_5$ ; эти окислы образуют стекло только при сплавлении с соответствующим количеством другого окисла или смеси окислов.  $TeO_2$ , например, не образует стекло, а система BaO— $TeO_2$  при содержании BaO в интервале 11— 18 вес.% дает достаточно устойчивые стекла. Стекла на основе  $TeO_2$  можно получить в количестве 1—2 г в двойных системах, содержащих любой из восемнадцати окислов, ни один из которых не относится к числу стеклообразующих.  $TeO_2$  в принципе может образовывать стекло, но лишь при определенных условиях Удобнее ввести различие между окислами второй группы и простыми стеклообразующими окислами; назовем первые «условными стеклообразующими окислами». Часть периодической системы, показанная на рис. 2, включает все элементы, окислы которых являются стеклообразователями. Элементы, окислы которых относятся к числу простых

стеклообразователей, обозначены кружками, квадратами обозначены элементы, окислы которых являются условными стеклообразователями.

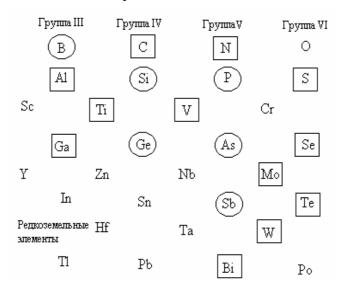


Рис. 2. Элементы, окислы которых являются стеклообразователями или условными стеклообразователями

# СТЕКЛА С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Известно, что химические связи, действующие между атомами в указанных выше окислах, частично являются ионными, а частично — ковалентными. Однако известны другие оксидные стекла, которые существуют благодаря водородным связям. Вероятно, к этой группе относится стеклообразный бисульфат калия. Сама вода будет образовывать стекло при конденсации пара на очень холодной поверхности, но гораздо легче образуют стекла некоторые водные растворы, например растворы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HC1, HClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, KOH и LiCl.

# ГАЛОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА

 $BeF_2$  и  $ZnCl_2$  — единственные галогениды, общепризнанные как стеклообразователи. На основе  $BeF_2$  можно получить много фторидных стекол. О возможности получения стекол на основе  $ZnCl_2$  в настоящее время известно еще мало.

# ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА

Двойные системы As—S, As—Se, P—Se и Ge—Se образуют стекла в достаточно широком интервале составов. Более сложные стекла можно приготовить, добавляя другие сульфиды и селениды к этим двойным системам.

## 6.3. Структурные теории стеклообразования

Различные теории, в которых делаются попытки объяснить причины стеклообразования, можно разделить на две основные группы.

во-первых, теории, подчеркивающие какую-то особенность структуры стеклообразующего материала: геометрическое расположение составляющих атомов, природу межатомных связей или их прочность. Мы рассмотрим такие структурные теории вначале не потому, что они более важны, а потому, что хронологически они появились раньше. Кроме того, эти теории вводят ряд концепций, которые удобнее всего объяснить на этом этапе. Существует и другой подход к проблеме; в этом случае рассматривают не структурные особенности стеклообразующего материала, а кинетику кристаллизации жидкости при температурах ниже температуры плавления. При таком подходе стеклообразующий материал характеризуется очень малой скоростью кристаллизации по отношению к скорости охлаждения. Как структурный, так и кинетический подход важны Удовлетворительная ДЛЯ понимания проблемы стеклообразования. теория стеклообразования не может быть создана на основании только одного из этих аспектов.

#### 6.3.1. Критерии отношения радиусов Гольдшмидта

Современные представления о структуре неорганических стекол были развиты Гольдшмидтом, согласно наблюдениям которого для простых окислов имеется корреляция между способностью к стеклообразованию и относительными размерами аниона кислорода и катиона A. Для стеклообразующих окислов отношение ионных радиусов  $R_A/R_O$  находится в интервале 0.2—0.4. Отношение радиусов катиона и аниона имеет большое влияние на структуры ионных кристаллов, так как оно определяет количество анионов, которые могут разместиться вокруг данного катиона. Для большинства кристаллов, у которых отношение  $R_A/R_O$  составляет от 0.2 до 0.4, характерно расположение анионов в углах тетраэдра. Поэтому Гольдшмидт пришел к заключению, что тетраэдрическое расположение атомов кислорода вокруг катиона необходимо для стеклообразования. Его наблюдение было эмпирическим, и он не пытался объяснить, почему стеклообразование должно быть связано с этой особенностью структуры.

Прежде чем перейти к обсуждению следующего этана в развитии структурных представлений об оксидных стеклах, отметим, что в окислах, которые мы рассматриваем, межатомные связи не являются чисто ионными. В ионных соединениях отношение радиусов влияет на структуру, определяя максимальное число сферических анионов, которые могут быть размещены вокруг катиона так, чтобы при этом сохранилось

взаимодействие катион — анион. Ясно, что это число увеличивается при возрастании отношения радиусов и его можно рассчитать из простых геометрических соображений. В рассматриваемых окислах координационное число атома A (т. е. число атомов кислорода, которые непосредственно окружают его) определяется в равной степени направленными свойствами частично ковалентных связей A—О и упаковкой сфер. Использование концепций, подходящих для чисто ионных соединений, поэтому не совсем корректно при рассмотрении стеклообразующих окислов. Тем не менее, их используют, и это иногда удобно, если не забывать об ограниченности их применения.

# 6.3.2. Гипотеза Захариасена – гипотеза беспорядочной сетки

Захариасен использовал и логически обосновал наблюдение Гольдшмидта. Его работы имели огромное влияние на последующее развитие представлений о структуре стекла. Он первый отметил, что критерий Гольдшмидта неудовлетворителен даже как эмпирическое правило, гак как не все окислы, имеющие указанное отношение радиусов, являются стеклообразователями. Захариасен приводит следующий анализ проблемы. Межатомные силы в оксидном стекле должны быть подобны силам в соответствующем кристалле, поскольку механические свойства двух форм близки. Как и в кристаллах, атомы в стекле должны образовывать трехмерную сетку, но, как показывает диффузность линий на рентгенограммах, сетка в стеклах не является симметричной и периодичной, как в кристаллах. Сетка стекла характеризуется бесконечно большой «элементарной ячейкой», содержащей бесконечное число атомов, среди которых не существует двух структурно эквивалентных.

Беспорядочность сетки приводит к большой прочности связей А—О. При нагревании все больше этих связей рвется и наблюдается постепенное падение вязкости в широком интервале температур вместо резкого падения при температуре плавления. Помимо этого, вследствие беспорядочности сетки внутренняя энергия стекла больше, чем у соответствующего кристалла. Захариасен утверждал, что избыточная энергия стекла не может быть большой, иначе произойдет кристаллизация.

Внутренняя энергия материала зависит от его структуры. Структуру окисла удобно рассматривать, исходя из природы кислородных полиэдров, которые его составляют, и способа, каким эти полиэдры связаны вместе. Тип полиэдра зависит от числа атомов кислорода, окружающих «катион»:

Число атомов	Тип полиэдров атомов кислорода, окружающих «катион»		
3	Треугольник		
4	Тетраэдр		
6	Октаэдр		

В кристаллах полиэдры могут соединяться вершинами, ребрами или гранями, и в некоторых материалах одновременно существуют различные типы сочленения.

Захариасен полагал, что если внутренняя энергия стеклообразной формы должна быть немного больше энергии кристаллической формы, в ней должны находиться полиэдры такого же типа, как и в кристалле, и они должны соединяться подобным образом. Итак, поскольку кристаллическая форма двуокиси кремния содержит тетраэдры SiO<sub>4</sub>, соединенные вершинами, стеклообразный кремнезем также должен состоять из тетраэдров SiO<sub>4</sub>, соединенных вершинами. Единственное различие между кристаллической и стеклообразной формами состоит в том, что в стеклообразном кремнеземе относительная ориентация соединенных тетраэдров изменяется, в то время как в кристаллических формах она сохраняется по всей структуре.

*Критерии Захариасена*. Захариасен показал, что структурно-энергетические соображения дают возможное и, сформулировать ряд критериев, которым должен подчиняться окисел, способный к стеклообразованию. Они состоят в следующем:

- 1. Атом кислорода не может быть связан больше, чем с двумя атомами A.
- 2. Число атомов кислорода, окружающих атомы A, должно быть равно 3 или 4.
- 3. Кислородные полиэдры должны иметь общие вершины, но не ребра или грани.

В случае трехмерной сетки добавляется четвертый критерий:

4. По крайней мере три вершины полиэдра должны быть общими.

Концепция стеклообразователя и модификатора. Захариасен рассмотрел также более сложные стекла, в которых помимо стеклообразующих окислов SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> и т.д. находятся и другие окислы. Для них критерии изменяются следующим образом: «Оксидное стекло образуется, если 1) в веществе содержится большой процент катионов, окруженных кислородными тетраэдрами или треугольниками; 2) эти тетраэдры или треугольники имеют друг с другом только общие вершины; 3) некоторые атомы кислорода связаны только с двумя такими катионами и не образуют связей с любыми другими катионами».

Согласно этим критериям, все оксидные стекла должны содержать заметные количества различных стеклообразующих катионов или других катионов, способных к их изоморфному замещению. Сюда можно отнести  $A1^{3+}$ , так как известно, что он может изоморфно замещать  $Si^{4+}$  во многих силикатных структурах. В настоящее время, когда структура стекла обсуждается в терминах модели Захариасспа, *стеклообразующим* окислом обычно называют окисел, образующий часть стеклообразной сетки, а *модифицирующим* — окисел, не образующий ее.

# 6.3.3. Критерий "смешанной связи" - критерий Смекала

Смекал выдвинул идею о том, что для стеклообразования необходимо наличие «смешанных» химических связей. Он исходил из того, что беспорядочное расположение атомов, которое должно сохраниться при охлаждении, несовместимо с точными значениями длин связей и углов. Отсюда следует, что соединения с чисто ковалентными связями не могут образовывать стекол. Вещества с чисто ионными связями и металлы также не дают стекол, так как ионные и металлические связи совершенно лишены направленности. Поэтому ионы в ионных кристаллах или атомы в металле всегда легко перегруппировываются при температуре плавления и образуют правильную кристаллическую структуру.

Стеклообразующие вещества со смешанной связью Смекал делит на три класса:

- 1) неорганические соединения, например  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ , где связи A—О частично ковалентные и частично ионные;
- 2) элементы, например Se, S, имеющие цепочечные структуры с ковалентными связями внутри цепочек и вандерваальсовыми связями между ними;
- 3) органические соединения, состоящие из больших молекул с ковалентными связями в молекулах и вандерваальсовыми связями между ними.

Смекал также утверждает, что «беспорядочная сетка может находиться в устойчивом равновесии, если исключена возможность превращения посредством непрерывных геометрических деформаций в упорядоченную структуру без разрыва связей». Это другая формулировка представления, выдвинутого ранее Хеггом.

# 6.3.4. Критерий электроотрицательности – критерий Стенворда

Стенворт отмечал, что по крайней мере у окислов наблюдается корреляция между способностью к стеклообразованию и типом связи.

Чтобы выразить эту корреляцию количественно, использовал OH значения электроотрицательностей элементов ПО Полингу. Исходя ИЗ разности электроотрицательностей двух элементов, можно оценить долю ионности связи, образующейся между ними. Так, электроотрицательности кислорода и кремния равны соответственно 3.5 и 1.8. Разность между этими двумя величинами равна 1.7 и соответствует 50% ионности связи Si—О.

$X_A$ - $X_6$	Доля ионности,	$X_A$ - $X_B$	Доля ионности,
	%		%
0.2	1	1.4	39
0.4	4	1.6	47
0.6	8	1.8	55

0.8	15	2.0	63
1.0	22	2.2	70
1.2	30	2.4	76

Чем меньше разность электроотрицательностей, тем больше степень ковалентности связи. Соотношение между характером связи и разностью электроотрицательностей показано на рис. 3.

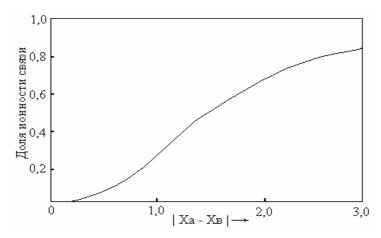


Рис. 3. Соотношение между долей ионности связи А—В и разностью электроотрицательностей атомов  $x_A$  —  $x_B$ .

Значения электроотрицательностей для ряда элементов, обычно встречающихся в стеклах, приведены в табл. 2, где элементы расположены в трех группах. В І группе находятся те элементы, окислы которых являются стеклообразователями. В ІІІ группе находятся элементы, образующие окислы-модификаторы. Окислы элементов ІІ группы занимают промежуточное положение: они не образуют стекол при плавлении, но и не ослабляют стеклообразующую сетку, как модификаторы.

Таблица 2. Значения электроотрицательностей элементов, образующих оксидные стекла

I группа		II группа		III группа	
В	2.0	Be	1.5	Mg	1.2
Si	1.8	Al	1.5	Ca	1.0
P	2.1	Ti	1.5	Sr	1.0
Ge	1.8	Zr	1.4	Ba	0.9
As	2.0	Sn	1.8	Li	1.0
Sb	1.9			Na	0.9
				К	0.8
				Rb	0.8
				Cs	0.7

#### 6.4. Кинетическая теория стеклообразования

При охлаждении жидкости ниже температуры плавления кристаллизация происходит не как мгновенное превращение вещества из жидкости в твердое тело, а в результате роста кристаллов из определенного числа центров или зародышей, происходящего с конечной скоростью. Для многих веществ скорость роста кристаллов высока и число зародышей, возникающих в единице объема, велико; эти вещества не образуют стекол. Стеклообразующие материалы не склонны к легкой кристаллизации при охлаждении. Стеклообразование может быть вызвано малой скоростью роста кристаллов, малой скоростью образования зародышей или и тем и другим. В кинетической теории стеклообразования детально рассматривается процесс образования зародышей кристаллизации и процесс их роста и устанавливаются предельные значения скоростей этих процессов, которые нельзя превышать, если необходимо, чтобы жидкость при охлаждении образовывала стекло. Основы настоящей теории были сформулированы Стевели, а наиболее полно она представлена в серии статей Тернбала и Коэна.

При температуре плавления свободная энергия данного количества вещества одинаково независима от того, находится ли это вещество в кристаллическом или жидком состоянии. При более низких температурах свободная энергия ниже для кристаллической формы, и, если имеются центры кристаллизации, жидкость кристаллизуется. Центры кристаллизации могут присутствовать в жидкости даже при температурах выше температуры плавления. Это могут быть посторонние частицы, крошечные кусочки неполностью расплавившихся кристаллов или шероховатости на стенках сосуда. При отсутствии таких зародышей нужно учитывать скорость их самопроизвольного образования в жидкости.

Применение кинетической теории стеклообразования к более сложным системам не было особенно успешным. Как указывает Уоррел, этому препятствуют значительные трудности. Он отмечает, что при попытках применить теорию к двойным системам многие подстановки и допущения, использованные Тернбалом и Коэном при обработке простых с химической точки зрения веществ, не подходят, и в дальнейшем нельзя оценить термодинамический барьер процесса образования зародышей. Кроме целого ряда характеристик, нужно знать химические потенциалы компонентов системы и их зависимость от состава и температуры, а также поверхностные энергии для различных поверхностей раздела жидкость — кристалл. Но значительно труднее оценить факторы,

определяющие кинетические барьеры процессов образования зародышей и роста кристаллов.

# Литература

- 1. Goldschmidt V.M., Skrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo).// I. Math. naturwiss. Kl., № 8, 7 (1926).
- 2. Zachariasen W.H. // J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- 3. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир. 1970.

# Химическое материаловедение

Составитель:

Сулейманов Евгений Владимирович