

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

О.С. СИРОТКИН,
Р.О. СИРОТКИН

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

*(Инновационный аспект единства
природы и различий структуры
и свойств металлов и неметаллов)*

*Допущено Научно-методическим советом по материаловедению
и технологии конструкционных материалов Министерства образования и
науки РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по направлениям «Теплоэнергетика»
и «Электроэнергетика»*

Казань 2010

УДК 621.311

ББК 30.3

С40

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор, председатель НМС Министерства образования и науки РФ по материаловедению и технологии конструкционных материалов *Г.П. Фетисов*;
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии металлов» МЭИ (ТУ) *В.М. Матюнин*

Сироткин О.С., Сироткин Р.О.

С40

Основы теоретического материаловедения: учеб. пособие / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010. – 311 с.

ISBN 5-89873-038-9

Приведены данные о современных тенденциях расширения и изменения номенклатуры материалов. Изложены современные концептуальные и теоретические положения, раскрывающие индивидуальность предмета материаловедения как самостоятельной естественной науки с опорой на ряд фундаментальных базисных инноваций. В результате впервые показано, что ответ на вопрос о единстве природы металлических и неметаллических материалов и специфике их отличий в структуре и свойствах наиболее точно раскрывается через универсальную систему базисных понятий, многоуровневую классификацию их структур и Систему химических связей и соединений (СХСС). Вскрыта общность их базовой электронно-ядерной (химической) микроструктуры, а также причины отсутствия в металлах молекул и различий в нано-, мезо-, макроструктурных уровнях и свойствах современных металлических, неметаллических и смешанных типов материалов (металлы, полимеры, керамика, интерметаллиды, полупроводники и т.д.). Рассмотрены практические аспекты структуры, свойств и применения основных классов металлических и неметаллических материалов.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Теплоэнергетика» и «Электроэнергетика», для изучения дисциплин «Материаловедение. Технология конструкционных материалов», «Современное материаловедение», а также для студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников, специализирующихся в данном направлении.

© Сироткин О.С., Сироткин Р.О., 2010

ISBN 5-89873-038-9

© Казанский государственный
энергетический университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.	6
Введение.	10
ГЛАВА 1. МАТЕРИЯ И УРОВНИ ЕЁ ОРГАНИЗАЦИИ.	17
1.1. Концептуальное введение к изучению специфики организации материи.	17
1.2. Эволюция представлений о строении материи.	18
1.3. Парадигма многоуровневой организации материи, вещества и окружающего Мира.	25
1.3.1. Общая характеристика форм и уровней организации материи и вещества.	25
1.4. Современная классификация уровней вещества, материи и мироздания в целом.	33
<i>Контрольные вопросы.</i>	39
ГЛАВА 2. НАЧАЛА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.	40
2.1. Элементы классификации естественных наук в рамках парадигмы многоуровневой организации материи.	40
2.2. Химическое вещество как естественная основа общего и практического (прикладного) материаловедения	43
2.2.1. Распространенность различных веществ в мире Земли.	43
2.2.2. Превращения химических веществ в окружающем нас мире	45
2.2.3. Химические вещества и их превращения в производстве материалов и жизнеобеспечении человечества	47
2.3. Современные тенденции в развитии материаловедения.	50
2.4. Цели и задачи современного материаловедения.	53
2.5. Система основных понятий материаловедения, раскрывающих индивидуальность предмета этой дисциплины.	55
2.6. Уровни структурной организации материала.	58
<i>Контрольные вопросы.</i>	62
ГЛАВА. 3 ТЕОРИЯ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЙ (ТОНКОЙ) СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА.	63
3.1. Специфика связи элементов тонкой (химической) структуры.	63
3.1.1. О движущей силе образования химической связи.	64
3.1.2. О механизме образования химической связи.	65
3.1.3. О природе равновесия элементов в химической системе	71
3.1.4. Химический элемент.	81
3.1.5. Общая характеристика критериев отнесения связей к химическим	88
3.2. Теории и модели основных типов химической связи	91

3.2.1. Ковалентная связь.	91
3.2.2. Металлическая связь.	98
3.2.3. Ионная связь.	101
3.3. Единая универсальная модель и комплексная характеристика химической связи.	106
3.4. Оценка способности элементов к образованию различных химических связей, веществ и материалов.	124
3.4.1 Факторы, определяющие реальный тип химической связи.	125
3.4.2. Концепция электроотрицательности.	128
3.4.3. Энергетические и силовые характеристики.	137
3.4.4. Промежуточные (смешанные) типы связи.	145
3.4.4.1. Гомоядерные связи.	146
3.4.4.2. Гетероядерные связи.	158
3.4.4.2.1. Оценка влияния трех компонент гетероядерного взаимодействия элементов на свойства материалов.	167
<i>Контрольные вопросы.</i>	175
ГЛАВА 4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВЕЩЕСТВАХ И МАТЕРИАЛАХ.	176
4.1. Общая характеристика межмолекулярных взаимодействий.	176
4.2. Характеристика межмолекулярных взаимодействий как остаточных (вторичных) от типа химической связи элементов тонкой структуры веществ и материалов.	180
<i>Контрольные вопросы.</i>	193
ГЛАВА 5. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ.	194
5.1. Исходные положения, определяющие специфику электронно-ядерной структуры и свойств веществ и материалов	194
5.2. Система химических связей, соединений (СХСС), веществ и материалов на их основе.	200
5.3. Общие закономерности изменения строения и свойств веществ и материалов в зависимости от положения в СХСС.	211
5.4. Исходная классификация веществ и материалов по различным признакам в зависимости от их положения в СХСС на классы, типы и группы	215
5.4.1. Классы соединений и материалов.	219
5.4.1.1. Гомоядерный.	219
5.4.1.2. Гетероядерный.	233
5.4.2. Группы соединений и материалов.	241
<i>Контрольные вопросы.</i>	249

ГЛАВА 6. СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ФАЗ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА.	250
6.1. Фазы и их классификация.	250
6.2. Общая характеристика структурных уровней организации материалов.	253
6.3 Уровни структурной организации твердых материалов.	256
6.3.1. Кристаллические твердые тела.	256
6.3.1.1. Специфика кристаллического и аморфного состояний.	256
6.3.1.2. Металлические материалы.	264
6.3.1.2.1. Типы и классификация металлических систем.	265
6.3.1.3. Полимерные материалы.	271
6.3.1.3.1. Надмолекулярная структура полимеров.	271
6.3.1.3.2. Общая характеристика структуры полимерных материалов.	279
6.4. Влияние структуры на свойства материалов.	281
6.4.1. Общая характеристика связи структуры и свойств.	281
6.4.2. Многоуровневая организация структуры материалов и их свойства.	282
6.4.3. Влияние характера химической связи на некоторые физико-химические и механические свойства металлических и неметаллических материалов.	284
<i>Контрольные вопросы.</i>	299
Заключение.	300
Библиографический список.	302
Сведения об авторах	307

ПРЕДИСЛОВИЕ

Материаловедение, как и любая естественная наука и учебная дисциплина, непрерывно развивается, что требует постоянного совершенствования содержания соответствующих учебных пособий и учебников. Традиционно *металлы* рассматриваются в этой учебной дисциплине как основной важнейший тип материалов, что, несомненно, имеет соответствующую историческую и практическую опору. Однако требования к набору необходимых сегодня свойств, предъявляемые современной промышленностью к материалам, постоянно растут. Причем, по ряду этих физико-химических свойств, металлы уже практически достигли своего «потолка», а некоторые не могут обеспечить в принципе (например, высокоэластичность, соответствующую жаростойкость, способность материала к длительной эксплуатации при воздействии механических нагрузок и температур выше 1500 градусов и т.д.).

Поэтому, когда в 1909 г. С.В. Лебедев синтезировал из бутадиена полимер (аналог натурального каучука), а затем в начале XX в. Л. Бакеланд на основе фенола и формальдегида получил синтетический материал – пластмассу (бакелит), – то материаловедение в качестве дополнительного объекта исследования и практического применения получило новый тип материала – *полимер*. Это дало возможность научной общественности заговорить о конце монополии «железного века» и его переходе в век полимерных материалов. Отметим, что с середины 50 гг. прошлого (XX) в. объем производства органических полимерных материалов превысил производство алюминия. На рубеже XXI в. мировое производство органических полимерных материалов достигло 200 млн т в год. При этом понятно, что ввиду низкой плотности (удельного веса) органических полимерных материалов (типа полиэтилена) по сравнению с металлами, практическое применение первых по объему становится соизмеримым с последними. Особенно если дополнительно учесть материалы на основе элементоорганических и неорганических (или безуглеродных) полимеров, построенных на основе оксидов (т.е., полинеорганоеlementооксидных молекул со связями Э-О, где Э-Si, Al, P и т.д. в основной цепи), нитридов (Э-N), полифосфазеновых (P-N) и других неорганических макромолекул, производство которых в конце прошлого века приблизительно в 100 раз превышало производство органических (углеродных) полимерных материалов. При этом динамика роста производства органических (углеродных) полимерных материалов характеризуется тем, что практически каждое десятилетие в течение последних 30 лет имеет место удвоение объема их выпуска.

Полимеры завоевывают все новые области практического использования, включая машиностроение, в качестве конструкционных материалов (например, в современных автомобилях их доля уже достигает 40-50 %).

При этом необходимо отметить, что к концу XX в. материаловедение вступило в качественно новый этап развития взглядов на структуру (переход от оценки природы многих оксидов с ионной к ковалентно-молекулярную), свойства и технологию древнейшего материала – *керамики*. Поэтому по данным академиков РАН В.А. Легасова, Ю.Д. Третьякова и других, сейчас наступает эра не только полимерных, но и керамических материалов. Основанием для подобного утверждения служат данные свидетельствующие, что при сегодняшнем производстве стали (более 1 млрд т в год) запасы железных руд должны истощиться уже через 50 лет. Уже сейчас для производства железа используются руды с пониженным содержанием железа в сырой руде (35-50 %). Керамика же имеет практически неисчерпаемую сырьевую базу (практически вся литосфера Земли) для получения различных видов разновидностей материалов на ее основе. А учитывая уникальность свойств (от жаро- и износостойких до сверхтвердых и эластичных, электро- и сверхпроводящих), меньшую энергоемкость и относительную экологичность ее производства, а также широту областей и отраслей применения этих материалов, трудно не согласиться с выводом о перспективности развития современного керамического материаловедения.

Думается, что наиболее разумной позицией по поводу продолжающихся попыток провозглашения того или иного из вышеперечисленных материалов в качестве главного в настоящий исторический период следует считать признание их равной значимости сегодня в материаловедении целом. Это утверждение сегодня имеет серьезную опору, так как каждый из них (металл, полимер, керамика и т.д.) характеризуется определенными свойствами, которые могут рассматриваться как преимущество и недостаток в зависимости от условий эксплуатации изделия или конструкции на практике. Поэтому каждый из них имеет традиционные области применения (занимая соответствующие материаловедческие «ниши»). А новые достижения материаловедческой науки привели к созданию таких материалов нового поколения (композиционных и наноматериалов, керамических и полимерных проводников и полупроводников, сверхпроводников, металлических стекол и т.д.), которые обладают структурой и свойствами, не присущими традиционным металлическим и неметаллическим материалам.

При этом особое значение приобретает развитие искусства конструирования структуры материалов с учетом ее многоуровневой организации, так как создание принципиально новых материалов с комплексом необходимых сегодня свойств при сохранении элементного состава и технологий их производства возможно лишь при управлении строением не только макро- и мезоуровней, а прежде всего нано-, молекулярным (в полимерах) и непосредственно базовым электронно-ядерным – химическим.

Таким образом, современные тенденции в развитии материаловедения характеризуются, прежде всего, накоплением значительного объема эмпирической количественной информации о структуре и свойствах как традиционных металлических материалов, так и – за счет расширения номенклатуры новых, полученных наукой и промышленностью, – неметаллических (прежде всего за счет органических и неорганических полимерных материалов, керамик и композиционных материалов на их основе). Соответственно возникает проблема возможности качественного изложения всей этой информации в рамках учебных часов, отведенных на материаловедческие дисциплины ГОСом Министерства образования и науки РФ. Назовем ее *проблемой противоречия между количеством накопленной эмпирической информации в материаловедении и низким качеством ее системного теоретического изложения.*

Второй проблемой и особенностью, характеризующей сегодняшний уровень развития материаловедения, является традиционное признание факта, что теоретическую основу этой науки составляют соответствующие разделы физики и химии, хотя при этом до сих пор утверждается, что «наука о материалах развивается в основном экспериментальным путем» (Материаловедение. Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др. М.: Машиностроение. 2002.- 648с.). Поэтому следует признать, что сегодня материаловедение еще не достигло уровня строгой фундаментальной естественной науки, так как в нем традиционно не раскрываются два основных признака (критерия) этого: единая теория строения основного материального объекта ее исследования (в данном случае материала) и система, объединяющая на научной основе различные виды металлических и неметаллических материалов. В результате, конкретизация и упорядочение изложения теоретических основ материаловедения представляется крайне актуальной задачей этой важнейшей учебной дисциплины на современном историческом этапе, позволяющей раскрыть ее индивидуальность, показать единство и специфику структуры и свойств внешне казалось бы, таких различных материалов, как металлы, полимеры керамика и т.д. Особое значение эта дисциплина имеет в плане подготовки сегодняшних высококвалифицированных специалистов для энергетики и машиностроения, ввиду их крайней важности для жизнеобеспечения государства, концентрации в этих отраслях целого комплекса как традиционных металлических и неметаллических конструкционных и функциональных (электропроводящих, диэлектрических и др.) материалов, так и материалов нового поколения.

Решение этих основных проблем традиционного материаловедения сегодня возможно только через расширение применения фундаментализации этой учебной дисциплины с использованием *базисных инноваций*, в

основе которых лежат новые фундаментальные научные достижения, позволяющие создавать системы следующих поколений.

Основой для создания настоящей работы послужил опыт авторов по чтению с 2001 г. в КГЭУ лекций по курсам «Материаловедение. ТКМ», «Современное материаловедение» и др., а также изданные на этой основе пособия. В том числе «Введение в материаловедение (Начала общего материаловедения)». – Казань: КГЭУ, 2002. – 184 с.; 2-е изд., доп. – Казань: КГЭУ, 2004. – 212 с. (с грифом УМО по образованию в области энергетики и электротехники в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 550900 – «Теплоэнергетика»; «Теоретические основы материаловедения») – Казань: КГЭУ, 2004. – 348 с.; «Структура металлических и неметаллических материалов». – Казань: КГЭУ, 2006. – 92 с. и др.

Данное учебное пособие предназначено для углубленного изучения разделов традиционного материаловедения, посвященных наиболее общим фундаментальным вопросам выявления влияния состава и типа связи элементов на структуру и свойства как металлических, так и неметаллических материалов в рамках единых подходов. Особое значение уделено систематизации терминологии и упорядочения основных и производных понятий материаловедения, их дефиниций с целью уточнения и повышения универсальности.

Авторы выражают благодарность коллегам по кафедре и университету за дискуссии, ценные замечания и всестороннюю помощь в создании данной работы. Следует отметить, что «катализатором» создания данного пособия послужила идея председателя Научно-методического совета (НМС) по материаловедению и технологии конструкционных материалов Минобрнауки РФ, заведующего кафедрой технологии конструкционных материалов МАИ (ТУ), профессора Геннадия Павловича Фетисова. Именно он в 2003 г. на Всероссийской конференции заведующих кафедрами материаловедения в г. Саратове предложил создать справочник, посвященный основным универсальным понятиям и терминам материаловедения и их определениям.

Соавторами главы 3 (подраздел 3.4.4.2.1.) являются к.т.н. и ст. преподаватель кафедры МВТМ КГЭУ А.М. Трубачева и П.Б. Шибяев.

Предложения и замечания по совершенствованию настоящей работы просим высылать авторам на адрес: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, кафедра МВТМ, тел.: 43-36-81 (р), e-mail: Oleg_Sirotkin@front.ru.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

*Хорошо поставить вопрос – значит
наполовину решить его*

Д.И. Менделеев

Главным объектом исследования и изучения в науке и учебной дисциплине, именуемой «Материаловедение», является *материал*. Именно четкое и правильное понимание существа этого основного объекта исследования материаловедения и его главного фундаментального понятия позволяет наиболее точно раскрыть индивидуальность и специфические особенности предмета этой науки.

Общепринятое определение материаловедения как «науки о связи состава, структуры (строения) и свойств материалов (или в значительной части дефиниций – металлов)» устарело в настоящее время в силу целого ряда факторов.

Во-первых, в настоящее время отсутствует достаточно строгая дефиниция самой главной компоненты приведенного выше определения – понятия «материал». Ответ на вопрос, что такое материал, также далеко не прост. При этом часто не делается разница между понятиями «материал», «вещество», хотя очевидно, что это не одно и то же. И, как выясняется, подавляющее число учебников по металловедению и материаловедению этого определения не содержит. То же самое можно сказать и о современном научном определении понятия «металл». А если главный фундаментальный объект этой науки – материал – неконкретен и не имеет строгой научной дефиниции, то, очевидно, что в настоящее время и предмет материаловедения достаточно размыт, затрудняя полноценное преподавание этой важнейшей дисциплины. Особенно страдает в этом случае фундаментальная компонента данной науки, отвечающая за индивидуальные отличительные черты и закономерности этой научной и учебной дисциплины по сравнению с другими естественными науками.

Во-вторых, состав вещества и материала в целом далеко не всегда определяет структуру и свойства материала. Например, состав

- алмаза (трехмерного объемносетчатого высокомолекулярного соединения – ВМС, а точнее полимерного тела),
- графита (двухмерного плоскосетчатого ВМС),
- фуллерена (с объемносетчатой структурой, типа футбольного мяча, на основе 6-ти- и 5-членных циклов углерода) или
- карбина, или карбена (одномерного линейного ВМС)

идентичен. То есть все эти четыре химических вещества (материала) построены из одного элемента – углерода. Очевидно, что состав в данном случае не определяет структуру и свойства этих материалов. И, следовательно, в общепринятых определениях материаловедения упущена важнейшая фундаментальная компонента в логической цепочке: состав – структура – свойство. Все вышеперечисленные материалы различаются не составом, а спецификой химической связи между атомными остовами углерода в каждом конкретном случае и, как следствие, типом химической пространственной полимерной структуры: трех-, двух- (плоско- или объемносетчатая) и одномерная (линейная). Ведь сегодня очевидно, что степень ковалентности связи С–С (или уровень локализации обобществленных – валентных электронов в межъядерном пространстве) в алмазе значительно выше, чем в графите. Появление у последнего дополнительных менее локализованных π -связей приводит к снижению степени ковалентности (и повышению степени металличности) связи С–С и соответствующему снижению структурной сложности ВМС с 3-х- до 2-мерной. В результате, у графита появляются электропроводящие свойства, которые отсутствуют у алмаза (диэлектрик). Аналогичный вывод следует и из анализа влияния состава на структуру и свойства α -, γ - и β -форм железа (Fe): состав не всегда однозначно определяет структуру и свойства материала. Таким образом, современный переход от состава к свойствам материала должен быть обязательно дополнен четвертой компонентой: состав – *тип связи* – структура – свойство.

Следует отметить, что эти вопросы в последнее время привлекают все большее внимание ведущих специалистов-материаловедов, вплоть до попыток создания и внедрения в жизнь, по предложению академика Ю.Д. Третьякова и др., дефиниции качественно нового термина «фундаментальное материаловедение».

Понятие «материал» является производным от главного естественно-го фундаментального понятия окружающего нас Мира – Материи. В рамках парадигмы многоуровневой организации материи в настоящее время принято различать две основные формы существования материи: *поле и вещество*. Причем вещество в свою очередь подразделяется на целый ряд уровней и подуровней (физические: элементарные и атомные вещества, химические: молекулярные, надмолекулярные и немолекулярные вещества, биологические, и т.д.). В результате, в широком смысле *материал – это любой вид (форма или уровень организации вещества) материи, который может быть использован или используется природой или человеком для получения других его разновидностей*. Таким образом, элементар-

ная частица (элементарное вещество) является материалом для построения атома, последний (атомное вещество) – материалом для получения химического вещества (молекулярного и немолекулярного) и т.д. В свою очередь, более сложное вещество (например химическое) может рассматриваться как материал в процессе «разложения», из которого могут быть получены индивидуальные атомные и далее элементарные вещества. Поэтому понятия «вещество» и «материал» часто считают идентичными. Традиционно под веществом понимают форму существования материи, которая характеризуется массой покоя и, следовательно, дискретностью (прерывностью в пространстве), т.е. возможностью существования в виде индивидуальных материальных частиц (тел).

Однако сегодня необходимо понимать разницу между понятием «вещество» и «материал», так как исследование различных конкретных видов веществ (их структуры, свойств и превращений) составляет специфику предмета таких естественных наук, как физика (элементарные и атомные вещества) и химия (химические молекулярные и немолекулярные вещества) и т.д. В известной материаловедческой триаде: *«вещество – материал – изделие (конструкция)»* разница между материалом и изделием достаточно очевидна: из материала изготавливается конечная вещь, в виде изделия для конкретного практического использования в повседневной жизни в течении определенного срока его эксплуатации. А вот разницу между веществом и материалом можно установить, прежде всего, на уровне оценки реальной практической (чаще всего технической) значимости первого (когда вещество становится реальным материалом для изготовления чего-либо) и возможности изготовления из данного вещества конкретного изделия и конструкции. В результате реальным вещественным сырьем для получения важнейших материалов являются не все, а только те природные, синтетические (искусственные) химические вещества или химические соединения (железные руды, оксиды, углеводороды и т.д.) в процессе химического синтеза и превращения которых (полимеризации, восстановления, модификации, легирования и т.д.) и получают реальные материалы. Это прежде всего *металлы, полимеры, керамика* и т.д., которые обладают соответствующей структурой и комплексом заданных технических свойств, определяющими области практического применения изделий на их основе. Поэтому понятие «материал» является более узким по сравнению с понятием «вещество» или даже «химическое вещество», связанным прежде всего с теми его видами, которые могут быть реально использованы на практике для изготовления конкретных изделий и конструкций. А сама материаловедческая наука, прежде всего и направлена на исследо-

вание и определение взаимосвязи структуры и свойств наиболее практически значимых веществ – материалов – с целью их последующего рационального использования в конкретных изделиях и конструкциях.

В результате, в более узком практическом смысле, *материал* – это тот вид вещества или совокупность нескольких его типов в виде одной материальной системы (материального тела), который наиболее востребован в науке, технике и быту для производства изделий, конструкций и жизнеобеспечения в целом. Причем, опять же в практическом смысле, под веществом следует понимать также не просто вещество любого уровня организации (элементарное или атомное – физическое, биологическое и т.д.), а прежде всего химическое, так как именно этот тип веществ в виде соответствующих индивидуальных химических соединений (оксидов, углеводородов и т.д.) и является реальным практическим сырьем для производства наиболее важных конструкционных и функциональных материалов (металлов, керамики, полимеров и т.д.). Отсюда понятна и значимость вклада химической науки в теорию и практику материаловедения, а также значимость вклада химии в теоретическое и практическое материаловедение и его отличий от первой.

По существу, исходный базовый материальный объект у химии и материаловедения один – это химическое вещество в виде индивидуальных металлических, ковалентных или молекулярных (моно-, олиго- и макромолекулярных) и ионных соединений. А различие в том, что предмет химии раскрывается, прежде всего в получении и обобщении данных по специфике строения, свойств (прежде всего химических: реакционная способность) и превращений любых типов химических веществ, причем прежде всего на уровне индивидуальных химических соединений. Предмет же материаловедения индивидуален прежде всего в анализе специфики структуры и свойств веществ в виде твердых тел и их конструирования с целью конкретизации областей практического использования материалов в изделиях и конструкциях на основе конкретных веществ и оптимизации их переработки и применения. То есть для химии в триаде «состав – структура – свойства» главным является, прежде всего, тонкая (химическая) структура и такое конкретное свойство, как химическая реакционная способность вещества, обеспечивающее большую или меньшую способность его к превращению в другие виды химических веществ. А для материаловедения в этой триаде главным являются, прежде всего, комплекс конкретных физико-химических свойств веществ-материалов для наиболее эффективной их переработки и практического использования в соответствующих конкретных изделиях и конструкциях. Естественно, что в этом случае важ-

но знание специфики всей многоуровневой структурной организации (а не только тонкой) конкретного материала, так как это необходимо для грамотного прогнозирования эксплуатационных свойств и областей его применения, определяемых совокупностью всех структурных уровней.

Признавая общепринятое мнение, что теоретической основой материаловедения являются соответствующие разделы химии и физики, сегодня следует отметить их различную значимость для этой науки. Объект материаловедения несомненно имеет химическую природу, и никогда не следует забывать, что в нормальных термодинамических условиях Земли именно химические вещества преобладают над физическими – атомными и элементарными. Вклад же физики в развитие этой науки заключается, прежде всего, в развитии соответствующих методов исследования структуры (строения) и свойств (совместно с механикой) материалов, а также в рациональном использовании теоретических подходов, методов формализации и моделирования, накопленных этой наукой для уточнения и развития теорий химической связи и строения веществ и материалов на их основе, как в виде индивидуальных химических соединений (металлических, ковалентных – молекулярных и ионных), так и в виде их ассоциатов, агрегатов, конгломератов и т.д.

Таким образом, учитывая сегодняшние реалии, *главной целью современного материаловедения* как науки является выработка единых универсальных подходов к научному прогнозированию и конструированию структуры и свойств материалов любой природы (металл, керамика, полимер и т.д.) с целью рационального определения областей их практического применения. Особое значение имеет также создание современных методов и технологий обработки и переработки материалов в конкретные изделия с комплексом заданных свойств. В результате сегодня возрастает роль развития теоретических основ этой науки, так как необходимо подвести единый научный фундамент под такие внешне различные материалы, как металлы, керамика, полимеры, заложить основы универсальной теории их строения и системы, объединяющей эти материалы.

Давая современное определение (дефиницию) материаловедения и учитывая, что состав не определяет однозначно структуру материала (пример материалов одинакового состава, типа алмаза, графита, фуллерена, карбина или различных форм железа), необходимо учесть в нем главенствующее влияние на структуру и на конечные свойства материала природы взаимодействия элементов его составляющих. В результате, *материаловедение – это наука о связи состава и природы (а также типа) взаимодействия элементов (химической, физической, механической или смешан-*

ной), составляющих материал с его строением (структурой) и свойствами. При этом понимается, что изучение этой связи в материаловедении направлено, прежде всего, на научное прогнозирование и конструирование структуры и свойств конкретных материалов с целью их эффективного практического использования, а также методов и технологий управления (конструирования) их структурой на разных уровнях и переработки в конкретные изделия.

Следует различать теоретическое и прикладное материаловедение. Раздел *теоретических основ материаловедения (ТОМВ)* является интегральной компонентой этой дисциплины, в которой излагаются, прежде всего, исходные и наиболее общие фундаментальные и универсальные разделы этой науки, позволяющие ответить на основополагающие начальные вопросы единства и различия структуры и свойств металлических и неметаллических материалов. Поэтому данный раздел в первую очередь и позволяет раскрыть и понять индивидуальность и специфику предмета этой науки. Главной задачей теоретических основ материаловедения (ТОМВ) следует считать совершенствование и развитие единого системного научно-методологического подхода к изучению всего многообразия практически используемых металлических и неметаллических материалов (металлы, керамика, полимеры и т.д.). В результате содержание этой дисциплины должно быть изложено так системно и логично, чтобы дать ответ на вопрос, в чем заключается фундаментальное единство различных металлических и неметаллических материалов и специфическое различие в их структуре и свойствах, обеспечивая тем самым возможность прогнозирования и конструирования последних в реальных материалах. Учитывая это, на современном этапе возможна и следующая формулировка *материаловедения как самостоятельной естественной науки о единстве природы металлических и неметаллических материалов и их специфических различиях в структуре и свойствах*. Основная же практическая цель этой науки – оптимизация процесса конструирования структуры материалов с комплексом требуемых сегодня для жизнеобеспечения человечества свойств. (Естественно в сторону повышения потолка их физико-химических, механических и эксплуатационных характеристик в целом.)

Базовой инновационной основой для решения поставленной задачи приближения к теоретически возможному максимуму любого свойства материала является углубление знаний о специфике многоуровневой структурной организации в металлах и неметаллах и совокупном вкладе различных уровней в конечные свойства материала с учетом влияния на них состава и типа взаимодействия элементов, составляющих эти уровни.

Прикладное материаловедение изучает более частные вопросы оценки структуры, свойств, переработки и рационального применения различных материалов в конкретных изделиях и конструкциях, т.е. развивает, прежде всего, практическую (прикладную) область этой науки. Основной практической целью материаловедения является оптимизация состава, структуры, свойств конкретных видов материалов и методов их переработки с целью получения изделий и конструкций с заданными эксплуатационными свойствами.

Значительный вклад в создание теоретических и практических основ металловедения внесли: П.П. Аносов (1799-1851), установивший зависимость между строением стали и ее свойствами; Д.К. Чернов (1839-1921), открывший полиморфизм и заложивший совместно с С.С. Штейнбергом (1872-1940) научные основы термической обработки сталей; Н.С. Курнаков (1860-1941), разработавший методы физико-химического анализа металлов и классификации сложных фаз в металлических сплавах (включая разделение их и химических соединений в целом на дальтониды и бертоллиды); Н.В. Агеев (1903-1983), показавший специфику природы химической металлической связи в металлических сплавах и ее влияние на их структуру и свойства и другие.

Теоретические основы высокомолекулярных соединений и полимерных материалов на их основе начали закладываться в теории химического строения вещества А.М. Бутлерова и базируются на представлениях о специфике природы полимеров и теории цепного строения макромолекул Г. Штаудингера (1881-1965), в работах В.А. Каргина (1907-1969), В.В. Коршака (1909-1988) и многих других ученых.

Несмотря на то, что керамика является наиболее древним искусственным материалом, полученным человеком (известен более 14000 лет), формирование современных начал теории керамического материаловедения следует отнести к первой четверти середины XX в. Именно тогда с помощью рентгеноструктурного анализа удалось показать, что силикаты не являются ионными кристаллами, а преимущественно ковалентными соединениями (т.е. моно- и макромолекулярными веществами). Принципиален вклад кристаллохимической школы Н.В. Белова (1891-1982), показавшего «приспособляемость» силоксановых цепочек к катионам – модификаторам в структуре силикатов (а по существу их гибкость) и многих других отечественных и зарубежных ученых. В результате, сегодня стало понятно, что химическая природа большинства керамических материалов (на основе оксидов, нитридов, карбидов и других соединений) в значительной степени родственна природе органических (углеродных) полимерных ма-

териалов. Это связано с тем, что в основе структуры тех и других лежат макромолекулярные соединения или полимерные трехмерные тела, с определенной разницей в *составе цепеобразующих элементов* (в органических – углеродных макромолекулах прежде всего *гомоядерный*, а в неорганических – безуглеродных, которые составляют основу керамики, обычно *гетероядерный*: силоксаны, фосфороксаны и т.д.) и специфике межмолекулярного взаимодействия (вандерваальсовый, водородный и ионный).

ГЛАВА 1. МАТЕРИЯ И УРОВНИ ЕЕ ОРГАНИЗАЦИИ

1.1. Концептуальное введение к изучению специфики организации материи

*Открылась бездна, звезд полна,
звездам числа нет, бездне дна.*

М.В. Ломоносов

Ответ на вопрос об индивидуальности материаловедения, как и любой другой естественной науки, следует искать в специфике ее основного объекта исследования, формирующей индивидуальность предмета этой научной и учебной дисциплины, а, соответственно, и ее фундаментальные отличия от других естественных наук в системе естествознания. Материя существует в виде 2-х основных форм (рис.1).



Рис. 1. Картина звездного неба над Землей – как наиболее естественная модель, демонстрирующая существование материи и Мироздания в целом в виде двух основных форм: *вещества* (в виде планетарных и звездных макротел) и *поля* (межзвездное пространство), составляющих основу многоуровневой их организации

Звезды и планеты, по мнению авторов, олицетворяют дискретность строения вещественной материи и окружающего нас Мироздания в целом, а пространство («пустота» по Демокриту или поле) между ними – его непрерывность или континуальность и бесконечность!

При этом звезды, одновременно, показывают и отличия разных видов вещественной материи друг от друга (ведь нет абсолютно одинаковых звезд или планет).

Рассмотрение основных вех современного этапа развития взглядов на строение вещества и материи не позволяет утверждать, что вещества построены только из атомов и даже атомов и молекул, так как есть элементарные, атомные и другие частицы индивидуальных веществ. Каждому уровню организации вещества и материи в целом соответствует свой «кирпичик» (обычно говорят фундамент), а, следовательно, *современный взгляд на строение вещественной материи предполагает ее многоуровневую организацию с определенной независимостью, индивидуальностью и фундаментальными отличиями основных уровней*. При этом под фундаментальностью следует понимать прежде всего индивидуальные отличительные признаки в природе и типе связи между структурными элементами соответствующего уровня организации материи, специфику его строения и свойств. Фактически к началу XXI в. на смену формально двухуровневой парадигме строения вещества, атомно-молекулярному учению (в которой всегда делался акцент на единство атома – химического элемента и молекулы – химического соединения, и они фактически никогда не рассматривались как индивидуальные формы вещественной материи), неизбежно приходит новая система взглядов на организацию материи в виде *парадигмы многоуровневой организации (строения) вещества и материи в целом* (формы: поле и вещество; уровни: элементарного и атомного физического веществ, химического и надхимического-макрохимического или надмолекулярного веществ, биохимического вещества и т.д.).

1.2. Эволюция представлений о строении материи

Historia est magistra vitae.
(История – учитель жизни.)
Древний латинский завет

В трудах философов и материалистов древних цивилизаций Греции, Финикии, Индии, Китая еще до нашей эры (до Рождества Христова) появились и сформировались понятия об атомах и элементах как о первичных частицах вещества и материи. Причем Демокрит (460-370 гг. до н.э.) утверждал, что Вселенная состоит из атомов некой единой первичной материи и из пустоты. И далее, по нашему мнению, Демокритом отмечается самое главное для понимания и признания индивидуальности химического уровня строения вещественной материи, так как он свидетельствует, что из

атомов «рождается самое сложное: огонь, вода, воздух, земля. Дело в том, что последние *суть соединения* некоторых атомов». «Сочетаясь между собой в процессе непрерывного движения, атомы образуют все другие тела с их качествами. Соединение атомов ведет к возникновению тел (к рождению), разъединение – к первоначальному хаосу их (к смерти)».

Вывод очевиден – соединения атомов в этом случае могут представлять собой новое качество и особый уровень в строении вещества и материи в целом – химический, когда можно говорить о конкретных химических веществах (химических соединениях атомов) и их специфических свойствах. Однако в этот период выделение в строении вещества двух качественно различных уровней (физического и химического) представлялось сложным и не могло получить соответствующего научного развития и признания.

В результате, лишь в конце XVIII в. такая наука, как химия, в основном, сформировалась в общепринятом понимании и «предъявила свои права на выделение из естествознания в качестве самостоятельной науки о химических элементах и их соединениях». Причем именно развитие химии и химической технологии и привело к получению наиболее важных материалов, включая различные виды металлов. И не случайно поэтому одной из версий возникновения термина химия является утверждение, что он возник от древнегреческого слова «хюмейя» («хюма»), что означает «литье» или искусство литья металлов. Согласно многолетним исследованиям известного историка химии Германа Коппа, к середине XIX в. химия окончательно сформировалась как самостоятельная наука, развивающаяся параллельно на разных этапах своего развития и соответствующие разделы металловедения и затем материаловедения. Г. Копп же впервые предложил научно обоснованную периодизацию развития химии с выделением пяти отдельных последовательно расположенных этапов, каждый из которых внес соответствующий вклад в развитие материаловедения:

В результате развития химии, соответственно были заложены и основы для формирования различных разделов материаловедения, включая оценку специфики внутреннего строения (тонкой структуры) металлов и материалов в целом, технологии их получения и их влияние на конечные свойства материалов и изделий.

Во второй половине XVIII и в XIX вв. широко развиваются аналитические направления в химии, позволяющие все более полно исследовать состав реальных химических веществ, углубляя исследование теории и практики строения вещества в сторону атомарного уровня. С помощью химико-аналитических методов открывается более 30 новых химических элементов, содержащихся в рудах и минералах.

В 1748 г. М.В. Ломоносов открыл закон сохранения массы в химических реакциях (в общем виде сформулированный Лавуазье в 1789 г.), а в

1756 г. на основе количественных опытов установил, что горение и окисление происходят в результате, взаимодействия окисляемого вещества с частицами воздуха. К особым заслугам М.В. Ломоносова относят развитие теории строения вещества. По Ломоносову, материя прерывна (дискретна) и состоит из «нечувствительных» (т.е. материальных) частиц двух родов. Одни – «корпускулы» (т.е. молекулы) обладают всеми свойствами данного вещества, другие – «элементы» (т.е. атомы), из которых и состоят «корпускулы». «Корпускула есть собрание элементов, образующих однородную малую массу. Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом. Корпускулы разнородны, когда элементы их различаются и соединены различным образом или в различном числе; от этого зависит бесконечное разнообразие тел. Смешанное тело есть то, которое состоит из двух или нескольких начал, соединенных между собой так, что каждая отдельная его корпускула имеет такое же отношение к частям начал, из которых она состоит, как и все смешанное тело к целым отдельным началам». Учитывая, что ломоносовская «корпускула» – это молекула, «элемент» – атом, «начало» – определенный вид атома, а «смешанное тело» – это химическое соединение, то перед нами стройное атомно-молекулярное учение (1743 г.), близкое к современному. Можно отметить, что в нем отчетливо выражено предвосхищение закона кратных отношений, постоянства состава и зачатков структурной теории строения вещества.

В 1803 г. на основе открытых незадолго до этого законов: эквивалентов (1792 г., Рихтер и Дальтон), постоянства состава (1799 г., Пруст), кратных отношений (1803 г., Дальтон), английский ученый Дж. Дальтон (1766-1844) создает в 1803 г. *атомистическую теорию строения вещества*, которая в экспериментально обоснованной форме фактически возрождает возникшие еще в древности представления о дискретном одноуровневом атомном строении материи. Химические элементы (атомы) у Дальтона получили количественную характеристику – атомный вес элемента.

Однако в плане развития общей теории строения вещества атомистическая теория Дальтона (одноуровневый взгляд на строение вещества) являлась шагом назад по сравнению с атомно-молекулярным учением Ломоносова (двухуровневый взгляд на строение вещества). Дальтоновское представление о сложных атомах завело науку в тупик: на его основе нельзя было объяснить закон объемных отношений (установленный Гей-Люссаком в 1808 г. для газов). *Это лишь один из примеров неудачных попыток объяснения структуры вещества с позиций чисто физических подходов, без учета химического уровня строения вещества.*

Выход из тупика был найден в 1811 г. итальянским ученым Авогадро, возродившим представление о других структурных частицах вещества – корпускулах, или молекулах, – правда, для газов. Авогадро ввел четкое

разделение понятий «атом» и «молекула» и открыл закон, послуживший основой определения молекулярных весов.

Однако кризис химической науки и теории строения веществ в целом продолжался вплоть до 1860 г., пока на международном съезде химиков в г. Карлсруэ (Германия) не была выработана (русская химическая наука была представлена Д.И. Менделеевым, И.Н. Зининым, А.П. Бородиным) *четкая атомно-молекулярная теория строения вещества*. Она сочетала взгляды Дальтона и Авогадро и, по существу, совпадала с ранее высказанными взглядами М.В. Ломоносова. Правда, и до настоящего времени в подавляющем большинстве случаев акцентируется внимание на единстве атома и молекулы, а не на их различии в ущерб их фундаментальной индивидуальности. Хотя уже в 1861 г. А.М. Бутлеров сделал первую попытку «отделить» химический (молекулярный) уровень строения вещества от физического (атомного). То есть, по существу, практически никогда не делался акцент на том, что атом и вещество – это два разных уровня организации вещественной материи.

В 1861 г. на съезде в г. Шпейере (Германия) великий русский химик А.М. Бутлеров (1828-1886) впервые изложил свою *теорию химического строения веществ* (структурную теорию), обобщающую значительный по объему накопленный фактический материал органической химии. При этом он высказывал мнение и подтверждал на конкретных примерах, что эта теория работает и для неорганических веществ. Если выделить основную идею этой теории, то она такова. *Молекула* не механическая сумма атомов, а *новое качественное образование*, результат особого их взаимодействия, при котором *атомы*, влияя друг на друга, *изменяют свою структуру*. До А.М. Бутлерова считали, что свойства химического вещества определяются только их качественным и количественным составом атомов. А.М. Бутлеров сформулировал *основное положение своей теории химического строения* следующим образом: «*Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частиц, количеством их и химическим строением*», которое, по мнению профессора Я.А. Угая, может быть по праву названо *законом Бутлерова* и приравнено к фундаментальным законам химии и теории строения веществ в целом.

Теория химического строения вещества сразу же стала действенным орудием исследования, дала возможность не только объяснять, прогнозировать структуру и свойства химических соединений, но и предсказывать возможность синтеза новых соединений и механизмы реакций. *С теории химического строения начинается новый этап развития химии и теории строения вещества, принципиально отличающийся от предыдущего*, преимущественно аналитического и характеризующегося, кроме того, единым

физико-химическим подходом к оценке строения вещества без выделения в нем отдельно химических и физических уровней.

Одновременно к началу 60-х годов XIX в. с открытием спектрального анализа продолжается накопление информации о новых элементах (их число достигло шестидесяти) и их свойствах, включая значения атомных весов. И все это создало предпосылки для открытия в 1869 г. Д.И. Менделеевым *Периодической системы элементов*, а затем в 1871 г. и периодического закона в следующей авторской формулировке: *«Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов»*. Данный закон позволил вскрыть взаимосвязь элементов и их свойств, предсказать существование и свойства химических элементов (атомов), еще не известных в этот период. Фактически, химик Д.И. Менделеев «завершил» фундаментальное развитие атомарного (физического) уровня организации вещественной материи, *объединив все многообразие атомов в систему, показывающую их фундаментальное единство и различие, через единство природы и различий в строении индивидуальных атомов и структурной организации этого физического уровня строения вещественной материи в целом*.

Правда, Д.И. Менделеевым, ввиду химической редакции (или интерпретации) данного закона, всегда делался упор на его приложение к потенциальному участию атомов – химических элементов – в построении химических веществ. Хотя сегодня уже совершенно очевидно, что в реальной жизни в нормальных условиях Земли атомов в индивидуальном виде (за исключением «инертных») не существует. И поэтому нужно понимать, что реально на практике химические вещества получаются не из атомных (физических), а, наоборот, из первых – могут быть выделены атомы в виде дискретных частиц.

Однако учитывая, что далее интерес химиков стал все более смещаться от химических элементов к химическим соединениям (вследствие их реального существования в земных условиях и практической значимости), особое значение на следующем этапе развития химии начинает приобретать развитие общих представлений о строении вещества и материи (включая химические и надхимические – надмолекулярные агрегаты и ассоциаты, биохимические и другие уровни организации вещества). Одновременно происходило изучение и более глубоких уровней строения материи, включая строения атомных веществ.

В 1891 г. английский физик Дж. Стоней ввел понятие *электрона*, а Дж. Томсон в 1897 г. доказал, что он имеет отрицательный заряд. В 1909 г. Р. Малликен установил его заряд, массу и размеры. В 1886 г. немецкий физик Е. Гольдштейн установил массу частиц с зарядом, противоположным электрону. Эти частицы Дж. Томсоном и В. Вином были назва-

ны протонами. В 1932 г. Дж. Чедвик открыл нейтральную частицу, которую назвали нейтроном (табл.1). Таким образом, *было положено начало исследования нового физического уровня строения вещества – элементарных частиц*. На этой основе в 1911-1913 гг. была создана современная планетарная модель строения атома Резерфорда-Бора, основанная на квантовых представлениях М. Планка. В результате показано, что атомный уровень организации вещества строится из мельчайших вещественных частиц, называемых элементарными и *являющихся другим качественным уровнем физической организации (строения) материи*.

В итоге, было обеспечено развитие и формирование представлений о свойствах электронов, необходимых для понимания характера и природы связывания атомов в молекулы и в химические соединения в целом. Это послужило основой для дальнейшего развития химических теорий строения вещества, и, прежде всего, интенсивного развития представлений об особом химическом типе связи между атомами, а точнее химическими элементами (т.е. атомными остовами – ядрами или нуклидами) в химическом веществе (Н.А. Морозов, В. Коссель, Г. Льюис, Л. Полинг, Р. Малликен и др.).

Основные исторические этапы развития взглядов на строение вещества и материи приведены на рис. 2. Из данных рис. 2 следует, что современный взгляд на строение вещества не позволяет говорить, что вещества построены только из атомов и даже атомов и молекул. Каждому уровню организации вещества и материи в целом соответствует свой «кирпичик» – материал, а, следовательно, *современный взгляд на строение вещественной материи предполагает многоуровневую ее организацию с определенной независимостью, индивидуальностью и фундаментальными отличиями основных уровней*. Кроме того, из рис. 2 следует, что несмотря на взаимосвязь химических и физических уровней строения вещества, их разделение возможно и исторически созрело в рамках необходимости разумного сочетания дифференционных и интеграционных взглядов на организацию (строение) вещества и материи в целом и подходов к их изучению.

Фактически, на смену формально двухуровневой парадигмы теории строения вещества (в которой всегда делался акцент на единство атома – химического элемента и молекулы – химического соединения, и они, фактически, никогда не рассматривались как индивидуальные формы вещественной материи) на рубеже XX и XXI вв. сформировалась парадигма многоуровневой организации (строения) вещественной материи; уровни: элементарного и атомного физических видов веществ, химического и надхимического (или надмолекулярного) вещества, биологического вещества и т.д.

1.3. Парадигма многоуровневой организации строения материи, вещества и окружающего Мира

Данные, рассмотренные выше с учетом специфики современного исторического периода (рубеж XX-XXI вв. и II-III тысячелетий), предполагают необходимость систематизации и совершенствования наших взглядов на формы существования материи и уровни строения (организации) вещества с выделением их общих и индивидуальных черт и характеристик. При этом несомненную ценность представляют попытки развития комплексных взглядов на материю и вещество как на целостную и одновременно многоуровневую систему, состоящую из бесконечного числа дискретных уровней, часть из которых изучена современной наукой достаточно хорошо. Эти последние мы и постараемся рассмотреть и систематизировать.

1.3.1. Общая характеристика форм и уровней организации материи и вещества

Естественные науки, начав изучение материального мира с наиболее доступных простых (назовем их исходными), визуально воспринимаемых человеком вещественных материальных объектов, перешли далее к изучению более сложных микро- или макроскопических основ организации вещественной материи. Причем как в сторону исследования составных, или дифференциальных, от исходных, так и в сторону производных, или интегральных, форм материи, выходящих за пределы обычного человеческого восприятия и несоизмеримых с объектами повседневного опыта.

Согласно современным воззрениям, естественные науки рассматривают *материю как объективно существующую реальность, характеризующуюся массой и энергией*. В зависимости от того, какая составляющая в характеристике материи преобладает, она существует в двух основных формах (*поле и вещество*). Масса и энергия, в свою очередь, определяют *пространство*, занимаемое конкретным видом материи *и время* его жизни в виде индивидуального уровня материи и вещества, в зависимости от окружающих условий. *Поле* – это форма существования материи, которая характеризуется, прежде всего, энергией, а не массой, хотя и обладает последней ($\overset{\infty}{\Pi}$). В результате, важнейшим его свойством является *континуальность, т.е. непрерывность в пространстве*.

Вещество характеризуется, прежде всего, собственной массой (покоя), а, следовательно, *дискретностью (прерывностью в пространстве)*, соответственно, существует в виде индивидуальных частиц ($\overset{\bullet}{\text{B}}$).

В 1905 г. физик А. Эйнштейн показал, что между массой (m) тела (вещества) и его энергией (E) существует следующая связь:

$$E = m \cdot c^2, \quad (1)$$

где c – скорость света в вакууме.

В начале 20-х гг. XX в. физиками же было обнаружено, что волновые свойства присущи, в принципе, любым движущимся частицам вещества. Математически это выражается соотношением де Бройля:

$$\lambda = h / (m \cdot V), \quad (2)$$

где h – постоянная Планка; V – скорость движения частицы (тела), а $m \cdot V$ – импульс частицы (p).

Соотношение (2) показывает, что для макрообъектов с большой массой и малыми скоростями движения длина их волны (λ) будет пренебрежимо малой ($\lambda \approx 10^{-28}$ - 10^{-30} см). При этом для микрочастиц, движущихся с высокими скоростями, λ может оказаться существенной. То есть волновые свойства вещественных форм материи зависят от их массы и скорости движения. В результате, в ряду молекула, атом, элементарная частица – имеет место естественное уменьшение массы (m) и размеров соответствующих частиц вещества (R), рост энергетике (E) внутрискрутурной организации (или энергии связи элементов их структуры) и скоростей движения (V) с соответствующим ростом их волновых характеристик (λ).

И, следовательно, в этом ряду закономерно меняется соотношение таких свойств перечисленных вещественных объектов, как непрерывность и дискретность. В итоге, на границе таких различных форм материи, как вещество и поле, лежат микрообъекты типа фотона и электрона, характеризующиеся обычно двойственностью (дуализмом) своей природы. *Фактически поле («пустота», по Демокриту) и вещество – это две основных формы и первый ($\overset{\circ}{\Pi}$) и второй ($\overset{\circ}{B}$) уровни фундаментального деления материи (рис. 2).*

В общем виде, энергия внутрискрутурного взаимодействия элементов различных уровней организации вещества и материи в целом (т.е. взаимодействия или связи элементов или частиц, их составляющих), отнесенная к единице их массы (удельная энергия), уменьшается по мере роста последней. Это можно представить как:

$$E / m = K, \quad (3)$$

где K – коэффициент пропорциональности, учитывающий закономерный характер обратной зависимости энергии внутрискруктурного взаимодействия элементов, соответствующего материального уровня, от массы объекта его образующего.

То есть с ростом массы вещества ($\overset{\circ}{B}$) при переходе (рис. 2) от низшего к высшим уровням организации вещества (I – II – III – IV) удельная энергия связи его структурных элементов уменьшается. И, наоборот, с ростом удельной энергии внутрискруктурного взаимодействия веществ их масса уменьшается.

Сегодня, используя в качестве точки отсчета форму существования материи в виде поля и систематизируя общую картину окружающего нас материального мира и природы (на основе достижений астрономии, географии, геологии, биологии, химии, физики и т.д.), в порядке усложнения структурной ее организации, обычно выделяют три основных уровня строения (организации) вещественной материи. Это *мегамир* – мир объектов космоса (планеты, звезды, созвездия, галактики и т.д.); *макромир* характеризуется объектами, размер которых соизмерим с масштабами практического человеческого опыта в виде геосистем (горы, впадины и т.д.), минеральных образований и биосистем (человек, животный мир Земли и т.д.); *микромир* характеризуется предельно малыми, непосредственно ненаблюдаемыми дискретными микрообъектами. Понимая, что прикладное понятие «материал» опирается прежде всего на вещественные объекты микромира, ниже рассмотрим специфику их строения и вклад в построение базовых веществ материаловедения.

Таблица 1

Характеристики некоторых элементарных частиц

Свойство	Электрон	Протон	Нейтрон
Масса покоя в m_e	1	1836	1840
Заряд e	-1	+1	0
Стабильность частицы в свободном состоянии	стабильная	стабильная	нестабильная

Схема усложнения различных частиц вещества может быть представлена в виде строго определенной последовательности основных уровней организации материи микромира (рис. 3).

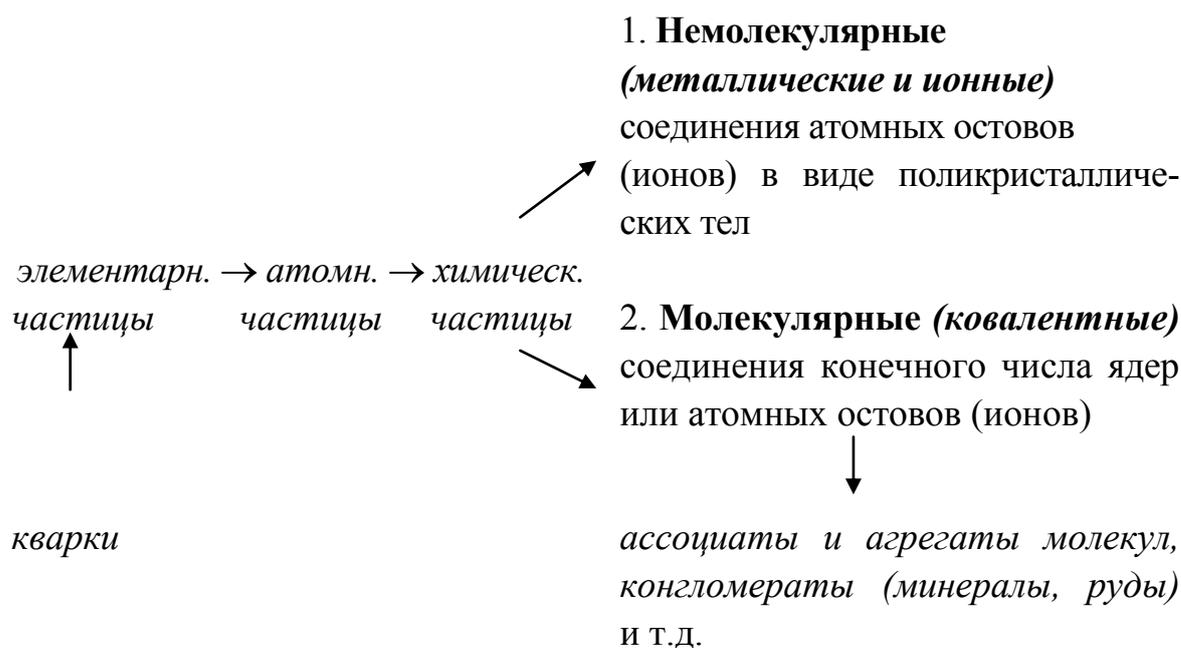


Рис. 3. Схема усложнения частиц вещественной материи Микромиира

Из представленной схемы следует, что каждому уровню вещественной формы материи соответствует своя основная частица вещества. Причем в ряду: элементарная – атомная – химическая происходит их усложнение и переход количества составляющих частиц в новое качество на каждом уровне. Это выражается в специфике их природы, связи, структуры и свойств, т.е. в проявлении индивидуальности частицы вещества любого структурного уровня.

Данные табл. 2 свидетельствуют о многоуровневой организации вещественной материи микромира, индивидуальности характеристик каждого из них (особенно первых трех) и о последовательном усложнении структуры вещества в ряду: I – элементарные вещества, II – атомные вещества, III – химические вещества и IV – вещества на основе ассоциатов и агрегатов. И, соответственно, следует различать следующие уровни строения вещественной материи: I – *ультрамикрофизический*, II – *микрофизический*, III – *химический* и IV – «*макрофизический*» или надхимический (над- или супрамолекулярный).

Характеристика различных уровней вещественной материи

Уровни строения вещества		Масса покоя m , кг	Размер d , м	Энергия связи между частицами, кДж/моль
№	Природа частиц			
I	<i>Элементарные вещества (ЭВ):</i> Фотон Электрон Протон Нейтрон	0 $9,109 \cdot 10^{-31}$ $1,673 \cdot 10^{-27}$ $1,675 \cdot 10^{-27}$	- менее 10^{-15} 10^{-15} $\sim 10^{-15}$	Энергия связи между составн. частицами элементарн. вещ-в (типа кварков), предположительно превышает ядерную
II	<i>Атомные вещества (АВ):</i> водород атомарный и др.	$\sim 10^{-27} \div 10^{-25}$	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$	Реакция деления ядра урана сопровождается выделением энергии $\sim 19,2 \cdot 10^9$ кДж/моль
III	<i>Химические</i> (в том числе молекулярн.) вещества (ХВ): молекула водорода, молекула сахара, макромолекула и др.	$m_{ХВ} \cong \sum_{i=1}^i m_{АВ}$, где $i \geq 2$	$\sim 4 \cdot 10^{-10}$ $\sim 10^{-9}$ $\sim 10^{-8}$	50 ÷ 1250 кДж/моль
IV	Вещества на основе ассоциатов (АС) и агрегатов* (АГ) химических веществ	$m_{АС (АГ)} \cong \sum_{i=1}^i m_{ХВ}$, где $i \geq 2$	$d_{АС (АГ)} = \sum_{i=1}^i d_{ХВ}$, где $i \geq 2$; до $10^{-4} \div 10^{-3}$	$\sim 2 \div 50$ кДж/моль

*) Последующими уровнями дальнейшей агломерации частиц и усложнения вещественной материи могут служить – биологический уровень, минеральный и геологический (горы), планетарный (Земля, $d = 10^7$ м), звездный (Солнце, $d = 10^9$ м), галактический ($d = 10^{20}$ м) и т.д.

Данные рис. 4 свидетельствуют о том, что с увеличением размерно-массовых характеристик по мере перехода веществ в ряду «элементарные → атомные → химические → ассоциаты и агрегаты» происходит закономерное уменьшение внутренних энергий связи составных частиц (элементов) каждого последующего уровня строения вещества.

Если принять во внимание, что колебания значений энергий для различных веществ внутри каждого уровня не идут ни в какое сравнение с разницей абсолютных величин энергий связи составных частиц каждого из рассмотренных выше уровней в отдельности ($5 \cdot 10$, $1 \cdot 10^3$, $19 \cdot 10^9$ кДж/моль), то становится очевидной фундаментальная разница рассмотренных уровней строения вещества. Особенно наглядно справедливость этого вывода иллюстрируется гистограммой (рис. 5), показывающей разницу в масштабах энергетики взаимодействия частиц, составляющих различные уровни строения вещественной материи.

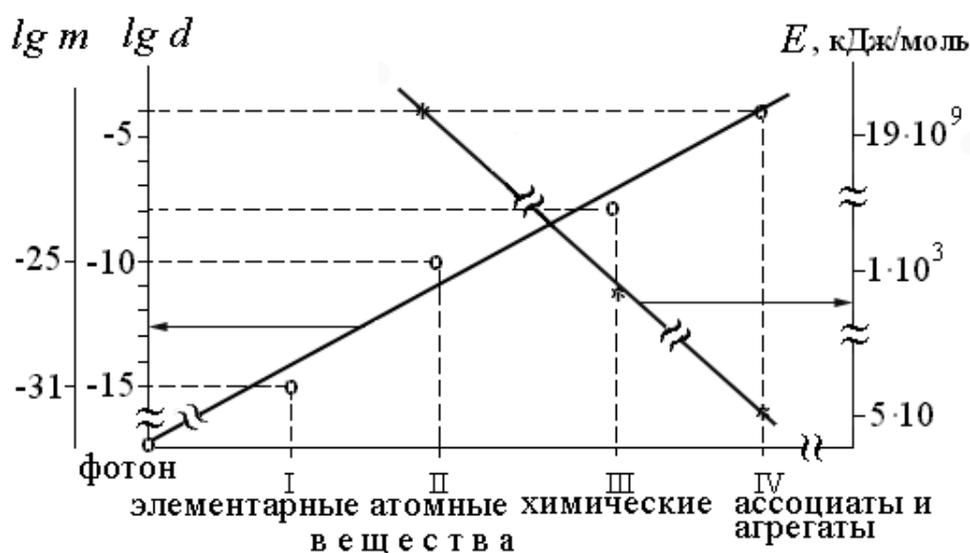


Рис. 4. Размерно-массовые и энергетические характеристики внутримолекулярного взаимодействия частиц различных уровней организации вещества (единицы измерения массы m – кг, диаметра частиц d – м)

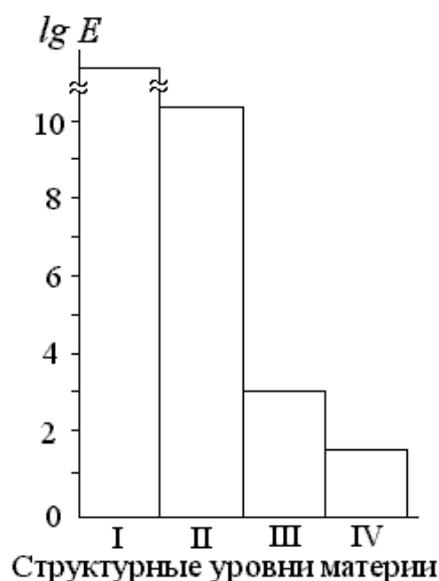


Рис. 5. Энергия внутривещного взаимодействия частиц и уровни организации вещественной материи (единицы измерения E – кДж/моль):
 I – ультрамикрофизический, II – микрофизический, III – химический,
 IV – «макрофизический» – надмолекулярный

Таким образом, при вхождении вещества более низшего структурного уровня в более высший (в ряду: элементарное, атомное, химическое, биологическое и т.д.) имеет место общая тенденция (закономерность) к увеличению сохранения индивидуальности исходных частиц (вследствие уменьшения энергии их взаимодействия) и понижению реакционной способности вещества более высокого уровня организации.

С другой стороны, диапазон естественного изменения термодинамических параметров и условий существования химических соединений в окружающей среде Земли обеспечивает возможность изменения структуры химических веществ и их склонность к превращениям внутривещного уровня вещества (*внутриуровневые превращения*), т.е. собственно химических превращений над превращениями внутри I и II (т.е. физических уровней) и превращениями вышерассмотренных трех уровней друг в друга (т.е. над межуровневыми превращениями). Что является основной естественной причиной круговорота веществ в природе.

Именно это промежуточное значение энергии внутривещного взаимодействия, по сравнению с внутриядерным (атомным) и межмолекулярным и обеспечивает особое устойчивое положение и преобладающую распространенность химических веществ в нормальных условиях (н.у.) Земли. При этом достигается уникальный баланс между относительной стабильностью химического вещества в нормальных условиях с его достаточно высокой способностью к внутриуровневому (т.е. собственно химическому) превращению в другие его виды, обеспечи-

вая практическую возможность получения всех основных видов металлических и неметаллических (полимерных, керамических и т.д.) материалов.

Подтверждением данного вывода является подавляющее количественное превосходство на Земле индивидуальных химических веществ (индивидов) над физическими, что будет развернуто показано во второй главе данного пособия. Это, в итоге, и определяет преобладающую распространенность химической формы движения материи (химических превращений) на Земле.

Это связано с тем, что в н.у. существование подавляющего числа индивидуальных частиц I и II уровня строения вещества микроструктурного уровня (элементарные и атомные частицы) термодинамически невыгодно. Ввиду высоких «остаточных взаимодействий» этих частиц (вследствие энергетически максимальных внутримолекулярных взаимодействий) эти частицы в индивидуальном виде обладают высокой энергией. А это приводит к их повышенной реакционной способности и превращению в вещество соответственно более сложного высшего уровня (II или III), но более стабильного в н.у. В то же время для веществ III (химического) уровня эти *остаточные взаимодействия* (ван-дер-ваальсовы и водородные) уже настолько малы, что не обеспечивают в подавляющем числе случаев (по крайней мере, в низкомолекулярных соединениях вплоть до предбиологического уровня) возникновение устойчивой качественно новой вещественной формы и индивидуальности ассоциатов и агрегатов, т.е. веществ IV уровня.

В табл. 3 приведены четыре основных вида фундаментального взаимодействия и их характеристики (безразмерная константа взаимодействия и их радиус действия) с добавлением пятого вида – химического (определив его место по признаку радиуса действия), обеспечивающие совместно с ван-дер-ваальсовым и водородным типами образование всех вышеперечисленных частиц вещества.

Таблица 3

Характеристика основных видов фундаментальных взаимодействий

Вид взаимодействия	Константа взаимодействия	Радиус действия
Гравитационное	$6 \cdot 10^{-39}$	∞
Электромагнитное	1/137	∞
Химическое	$\sim 20 \cdot 10^6$	$1-2 \cdot 10^{-8}$ см
Сильное	1	$(0,1-1) \cdot 10^{-13}$ см
Слабое	10^{-14}	меньше $0,1 \cdot 10^{-13}$ см (до $10^{-15}-10^{-22}$ см)

Интересно, что *обменное взаимодействие материальных тел и их структурных элементов является наиболее универсальной составляющей большинства из известных видов взаимодействия*, так как физики и химики показали, что: гравитационное взаимодействие обеспечивается в процессе обменного взаимодействия между частицами материи посредством гравитонов; кварки обеспечивают обменное взаимодействие между элементарными частицами в ядрах и т.д.; слабые взаимодействия представляются обычно не контактными и осуществляются путем обмена промежуточных тяжелых частиц-бозонов или «нейтрино»; существует обменное взаимодействие между электронными спинами центрального иона и лигандов; обобществленные электроны обеспечивают обменное взаимодействие между ядрами или атомными остовами химических соединений и, наконец на макроуровне, обменное взаимодействие различных биологических материальных тел легко проиллюстрировать на уровне физического (механического) взаимодействия людей в процессе обмена ударами перчаток двух боксеров на ринге, шарами на бильярде, мячами в теннисе или на футбольном поле.

Рассмотренные выше взаимодействия имеют особое значение и влияние на уровне тонкой микроструктуры вещества, материала и его свойств, а на уровне его межмолекулярной и макроструктуры необходимо дополнительно учитывать физические ван-дер-ваальсовы, водородные и механические типы взаимодействия отдельных фаз материалов и т.д.

1.4. Современная классификация уровней вещества, материи и мироздания в целом

Понимание фундаментальной индивидуальности и отличий различных веществ (или уровней организации вещественной материи) друг от друга в плане специфики связи между элементами, их образующими, особенностей их структуры и свойств, разнице в массово-энергетических характеристиках этих объектов и так далее, привело к попытке совершенствования и систематизации классификации различных вещественных уровней организации материи.

1. *Мегамир* – это мир объектов космоса (планеты, звезды, созвездия, галактики и т.д.), когда расстояние измеряется световыми годами (или размерами порядка 10^7 - 10^{25} м), а время жизни – миллионами и миллиардами лет.

2. *Макромир* характеризуется объектами, размер которых соизмерим с масштабами человеческого опыта в виде геосистем (горы, впадины и

т.д.), минеральных образований и биосистем (человек, животный мир Земли и т.д.). Размеры этих объектов обычно выражаются в миллиметрах (10^{-1} см и более), сантиметрах и километрах (10^4 м или 10 км, пример – гора Эверест) с общим диапазоном порядка 10^7 - 10^{-5} м (пример объекта размером 10^{-4} м – песчинка), а время жизни – в секундах, минутах, часах, годах, столетиях и тысячелетиях.

3. *Микромир* – это мир, который характеризуется предельно малыми, непосредственно ненаблюдаемыми дискретными микрообъектами, пространственная размерность которых исчисляется от 10^{-5} до 10^{-18} (10^{-21}) м, а время жизни – от бесконечности до 10^{-24} с.

Одним из вариантов совершенствования данной классификации строения материи является, по мнению авторов данной работы, возможность и необходимость выделения на уровне микромира, в качестве индивидуальных, следующих подуровней:

– *мир ультрамикрорфизических объектов (веществ)* – элементарных частиц;

– *мир микрорфизических объектов (веществ)* – атомов;

– *мир химических объектов (веществ)* – химических соединений (молекулярных – преимущественно ковалентных и немолекулярных – преимущественно ионных и металлических) и производный ему более частный уровень «макрорфизических», или, точнее, надмолекулярных макрохимических объектов (веществ), т.е. агрегатов и ассоциатов индивидуальных химических молекулярных соединений (молекул), вплоть до предбиологического уровня;

– *мир биологических объектов (веществ)*.

Строго говоря, *мир биологических объектов* и материалов представляет собой особый уровень организации вещественной материи, характеризуемый собственной внутренней классификацией структурных уровней биосистем, который можно рассматривать как специфическое вещественное ответвление в виде живой природной материи. Он охватывает как часть микромира (клетка и т.д.), так и часть макромира (люди, животные, рыбы, птицы и т.д.).

Кроме того, логично дополнить существующую в современных концепциях естествознания трехуровневую классификацию (мега-, макро- и микро-) строения материи четвертым фундаментальным уровнем:

4. *Ультрамикромир*, характеризуемый существованием материи в виде поля («пустоты»), когда энергетические характеристики преобладают над массовыми таким образом, что материя характеризуется, прежде всего, волновыми свойствами, непрерывностью и т.д.

Этот мир наименее изучен в естествознании в силу его труднодоступности для классических методов исследования материи, ввиду ее естественной направленности прежде всего на вещественные формы материи Земли. Если пофантазировать, то именно здесь, в этом особом мире материи, и можно найти ответ на вопросы об аномальных и мистических явлениях Природы, НЛО (UFO), «барабашках», душе и вечности человека (переход человека после смерти в «потусторонний мир» через «яркий коридор», и т.д. и т.п.) и даже (если очень хочется) о Боге... Так как вечно поразжающее человека бесконечное разнообразие явлений и объектов Мироздания и трудность ответа на бесчисленные вопросы их происхождения, устройства и свойств заставляет искать его в максимально конкретной форме (модели): либо на веру – это бог, либо отвечать на них с научных позиций – это материальное единство Природы, законы которого все более познаются современным обществом.

Однако направленное изучение кварков, фотона (не «имеющего» массы покоя), виртуальных частиц-переносчиков (не фиксируемых детектором частиц) и т.д. со временем позволит нам глубже понять

– основополагающие законы ультрамикромира;

– свойства его материальных объектов, существующих (или составляющих материальный мир) в виде поля;

и определить их влияние на материю других уровней или миров (и, соответственно, их взаимосвязь).

Общая классификация, характеристика и взаимосвязь форм существования материи и уровней организации (строения) вещества, с учетом дополнений, рассмотренных выше, приведена на рис. 6.

Местоположение конкретных материальных объектов в мега-, макро-, микро- и ультрамикромирах по их размеру в рамках единой парадигмы многоуровневой организации Мироздания (представленной на рис. 6) показано на рис. 7.

Структура и свойства индивидуальных объектов в этих мирах и уровнях вещественной материи имеет свою фундаментальную специфичность. В целом же, они тесно взаимосвязаны, образуя при переходе с более низшего на более высокий уровень (сопровождающийся в той или иной мере «поглощением» индивидуальности низшего уровня высшим) качественно новые (замкнутые) материальные системы.

В общем виде, в условиях Земли (т.е. в н.у.), с увеличением размера (массы, m) материальных частиц и, соответственно, с уменьшением энергии внутриуровневого взаимодействия между структурными элементами (E) соответствующего уровня, имеет место:

- уменьшение их волновых свойств (λ);
 - уменьшение потенции к движению с более высокими скоростями (V);
 - понижение остаточной (поверхностной) энергии;
- а, соответственно, имеет место:
- понижение реакционной способности (P.C.);
 - увеличение времени жизни этих частиц (τ) в н.у. Земли в виде индивидуальных объектов.

Например, в ряду частиц вещества: элементарная – атомная - молекулярная.

В результате, на рис. 6 и 7 представлена современная *парадигма многоуровневой организации (строения)*:

- *вещества*;
 - *материи* (в виде поля, вещества и их разновидностей);
 - *окружающего нас материального Мира в целом* (ультрамикро-, микро-, макро- и мегамиры),
- показывающая:
- его фундаментальное единство в целом (интегральная компонента);
 - межуровневое различие (дифференциальная компонента).

Фактически же, речь идет о формировании *единой многоуровневой теории строения материи* (в виде поля, вещества и их разновидностей), *окружающего нас Мира и Системы Мироздания в целом*.

Изучение единства этого материального мира, различий и взаимосвязи форм и уровней его составляющих и является основной задачей современной концепции естествознания. Отсюда, естественно, вытекает градация законов и закономерностей на единые для вещества и материи в целом и работающие лишь в рамках соответствующего уровня организации материи. А соответственно и понимание того, что предмет каждой естественной науки должен опираться на свой индивидуальный вещественно-материальный объект.

Поэтому, несмотря на то, что до последнего времени считалось некорректным искать границу между химией и физикой, вышеприведенная парадигма многоуровневого строения вещественной материи позволяет обоснованно опровергнуть это мнение. Именно переход от атомного (микрофизического) уровня организации вещественной материи (соединение типа: ядро – электрон) к молекулярному (или химическому в целом) уровню соединений типа: ядро – обобществленные электроны – ядро и есть эта самая материальная граница физики и химии. В этом и заключается современное понимание основной идеи атомно-молекулярного учения как уче-

ния о веществах двух различных уровней организации: физического и химического. Поэтому пора признать устаревшей «общепринятую» догму, трактующую, что «атом – наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами», так как *индивидуальные атомы не могут обладать собственно химическими свойствами в принципе*. Прежде всего в силу того, что элементы, их образующие (элементарные частицы), не связаны химической связью (обобществленными электронами) и, как следствие, не могут характеризоваться «химическим строением» по А.М. Бутлерову. Ведь свойство материального объекта в соответствующих условиях всегда является функцией его структуры!

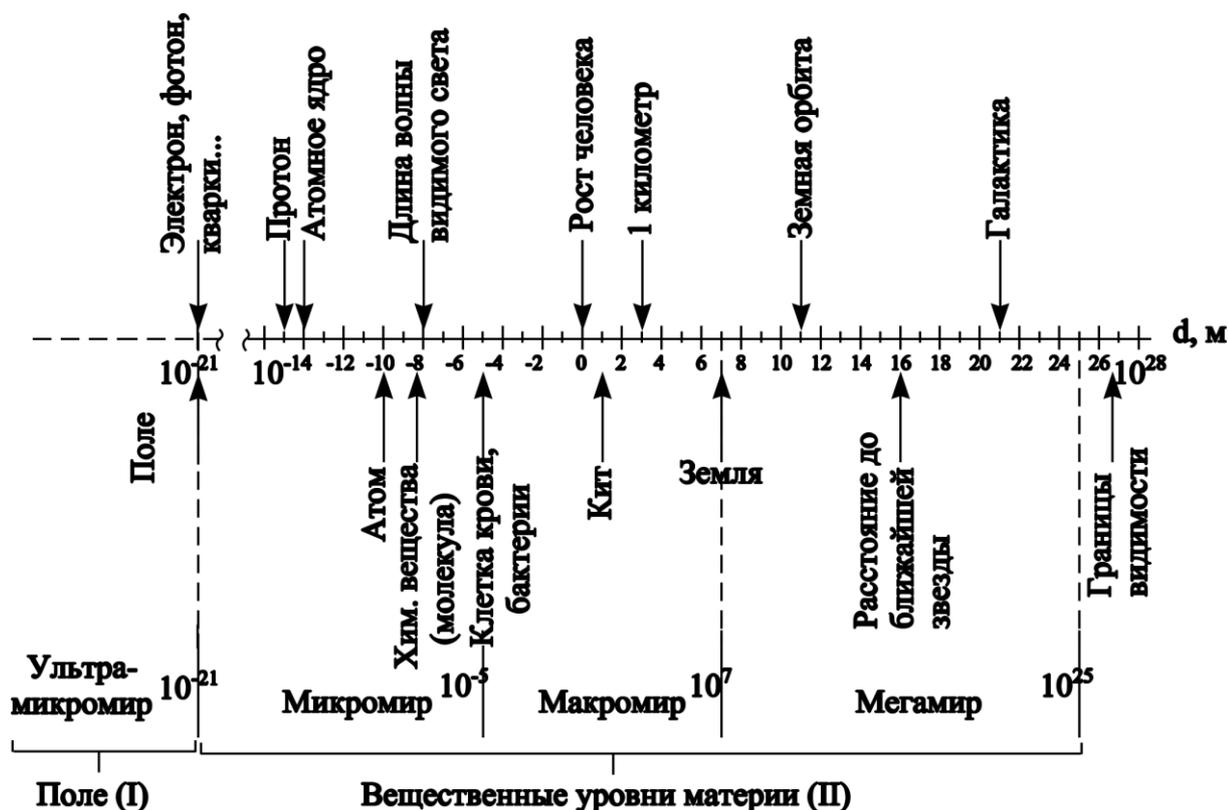


Рис. 7. Общая классификация материальных объектов Мироздания по их размеру (d) к началу XXI в. (d измеряется в метрах (м)), в рамках единой парадигмы многоуровневой организации материи и мироздания

В результате естественные науки типа химии и физики занимаются изучением прежде всего конкретных вещественных уровней материи (дифференциальная компонента), когда их индивидуальность определяется и непосредственно раскрывается соответствующим уровнем организации вещественной материи (химическое вещество, физическое атомное или элементарное вещество). А далее, при совместном использовании полученных знаний в физике, химии и т.д., формируются такие производные прикладные или межуровневые интегральные естественные науки, как физическая химия, геохимия, материаловедение и т.д. Они обязательно охватывают в своем предмете сразу несколько уровней строения вещества и раскрывающих индивидуальность своего предмета при симбиозе не менее двух других наук.

Контрольные вопросы:

1. Какие фундаментальные и производные характеристики материальных объектов определяют возможность разделения их на индивидуальные формы и уровни организации материи и вещества?
2. В каком случае материя обладает свойством непрерывности, а в каком – дискретности?
3. Дайте определение двух фундаментальных форм материи (вещества и поля), перечислите их основные характеристики и отличительные свойства.
4. Перечислите основные виды фундаментального взаимодействия различных материальных объектов.
5. Укажите основные формы и уровни организации материи и вещества.
6. Перечислите основные частицы вещества микромира и покажите их различия.
7. На примере разницы в структурной организации атома и молекулы покажите, чем химическое вещество отличается от физического.
8. Приведите современную классификацию основных видов веществ и иерархию мироздания в рамках парадигмы многоуровневой организации материи.

ГЛАВА 2. НАЧАЛА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

*Отыщи всему начало,
и ты многое поймешь.*

К. Прутков

2.1. Элементы классификации естественных наук в рамках парадигмы многоуровневой организации материи

Целостное восприятие окружающей нас Природы и Мира должно лежать в основе современных концепций естествознания. Выше было показано, что познание окружающего нас мира сопровождается двумя внешне противоположными тенденциями:

- интеграцией всех естественных знаний и наук в единую систему естествознания;
- дифференциацией фундаментального существа этих наук в плане дальнейшего совершенствования их индивидуальности.

Приоритетом общенаучных дисциплин (философия, естествознание и т.д.) является изучение наиболее общих явлений и законов Природы через интеграцию знаний. Основной же целью естественных дисциплин (физика, химия, биология, астрономия и т.д.) является дифференциация явлений природы в рамках изучения конкретных материальных объектов и методологии этих наук, формирующих индивидуальность их предмета и отличия их друг от друга.

Примером, подтверждающим правильность развиваемых выше подходов к классификации естественных наук на основе дифференциации различных явлений природы по уровню структурной организации вещественной материи, который изучается этой наукой, является их иерархия, предложенная еще в середине XIX столетия. Согласно идеям немецкого химика Ф. А. Кекуле (1829-1896 гг.) об иерархии естественных наук, было предложено четыре основных последовательных ступени:

- механика;
- физика;
- химия;
- биология.

На рис. 8 эти науки упорядочены:

- по времени их последовательного формирования (T);
- по условной сложности или организованности материала науки (M).

Данная классификация практически полностью вписывается в единую парадигму многоуровневой организации материи и мироздания, из-

ложенную в 1 главе данного пособия и комплексно представленной на рис. 6, 7: главным материальным объектом в физике является элементарное и атомное вещество, в химии – химическое (молекулярное и немоллекулярное) и в биологии – клетка и т.д. В результате, учитывая, что материаловедение, как междисциплинарная наука, базируется в основной фундаментальной своей части (строение и свойства материалов) прежде всего на симбиозе химии и физики, то возможно дополнить рассматриваемую классификацию (рис. 8) положением в ней изучаемой в настоящем пособии дисциплины.

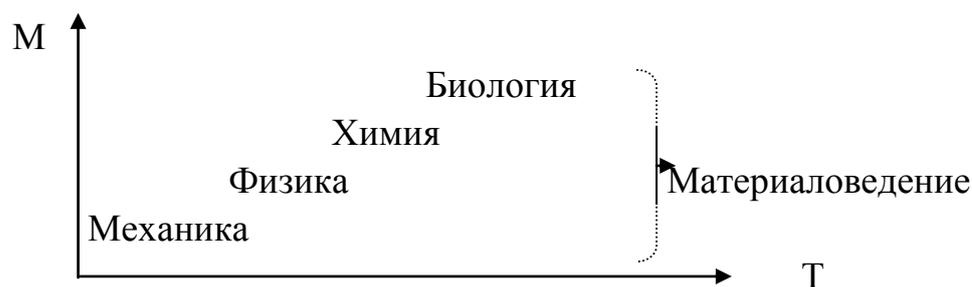


Рис. 8. Иерархия основных естественных наук, по Кекуле, дополненная материаловедением, как производной от них комплексной (симбиозной) дисциплиной

И в этом случае соответствующий уровень организации вещественной материи однозначно определяет специфику предмета конкретной естественной науки и ее отличия от других наук.

Эта же идея, но с выделением дополнительных уровней для отдельных химических дисциплин, развивается В.Б. Алесковским и приведена на рис. 9. Авторы придерживаются аналогичных взглядов, когда в основу классификации наук закладывается их естественное и объективное разделение в зависимости от специфики (структуры и свойств) конкретного материального объекта (вещественного уровня организации материи), а не субъективное мнение (желание) конкретного ученого или даже группы ученых. Именно эта субъективность, например дробление химии на бесконечное множество «нестественных кентавроподобных» химических дисциплин (физическая химия, химическая физика, физикохимия и т.д.) и «дисциплинок» (компьютерная химия и т.д.) и привели к такому плачевному итогу в фундаментальном развитии химии. А конкретно, к тому, что к XXI в. стало возможным говорить о ее «фундаментальной недоразвитости», фактической потере самостоятельности и созданию условий для возможной ее ликвидации как индивидуальной фундаментальной естественной науки, что подтверждается современными попытками ее рассмотрения просто как раздела физики.



Рис. 9 Химия в центре знаний по В.Б. Алексеевскому (1990г.):

с.м. – степень многоатомности; с.е. – структурные единицы

Сложнее разобраться со спецификой предмета наук, являющихся как бы производными от естественных (напрашивается название «неестественные»), образующимися на стыке одной или нескольких наук. Это связано с тем, что специфика их предмета исследования определяется не конкретным видом вещества (атом – физика, молекула – химия, клетка – биология и т.д.), а спецификой явлений в пограничных областях. К таким наукам можно отнести физическую химию, химическую физику, физикохимию, физическую биологию, геохимию и т.д.

Так как современное *материаловедение является междисциплинарной наукой*, базирующейся на симбиозе химии, физики, частично механики и, в прикладной части, технологии, то необходимо понимать, что вклад химии в эту науку определяется прежде всего в исследовании и раскрытии специфики структуры и свойств тонкого химического (на уровне индивидуальных химических соединений) и последующих уровней организации различных материалов. Физика же дает ряд теоретических взглядов на структуру материала и методов ее оценки. Вклад же механики и технологии – в оценке механических свойств, способах и последовательности технологических операций для достижения желаемых эксплуатационных свойств материала при последующем его использовании на практике в виде изделий и конструкций.

Но вначале крайне важно разобраться, какой вид вещества является основным для получения важнейших видов конструкционных и функциональных материалов.

2.2. Химическое вещество как естественная основа общего и практического (прикладного) материаловедения

*Химия – главный создатель материалов
для всех отраслей науки и производства.*

В.А. Легасов

Целью данного раздела является попытка напомнить и по-новому раскрыть реальную роль химии или химического уровня строения вещественной материи и его превращений в жизни и эволюции Земли, а также в жизнеобеспечении людей.

2.2.1. Распространенность различных веществ в мире Земли

В настоящее время картина химического мира Земли представлена по разным оценкам *восемью* или *двенадцатью* (согласно данным Л.М. Стрельниковой, приведенным в ее докладе на постсимпозиуме XVI Менделеевского съезда по химическому образованию в РХТУ) *миллионами индивидуальных химических соединений* природного или же синтетического и искусственного происхождения. По другим данным, к 1986 г. число известных органических соединений достигло *десяти миллионов*. Вспомним, что *число индивидуальных физических веществ в виде атомов*, в соответствии с Периодической системой Д.И. Менделеева, *едва превышает цифру сто*. Понятно поэтому, почему до сих пор не существует «периодической системы химических соединений», объединяющей это многомиллионное многообразие, которая должна явиться таким же примером «концентрации и свертывания важнейшей информации», но уже истинно химической, как и система Д.И. Менделеева для атомов.

Из них подавляющее число (около 96%) – это органические соединения, построенные, в основном, из элементов «органогенов» (углерод, водород, азот, кислород, и иногда к ним относят также фосфор, серу и галогены) и также такие физиологически важные компоненты биосистем, как калий, кальций, магний, железо, кремний, алюминий, медь, цинк и кобальт. То есть для своего построения органические соединения используют всего 6-18 атомных элементов.

Их массовая доля в организмах составляет примерно 1,6 %. Интересно, что из остальных 95-99 атомных элементов природа Земли создала лишь *около трехсот тысяч неорганических соединений*. То есть картина химического мира Земли весьма отчетливо свидетельствует об избирательном использовании атомов для построения различных видов химических соединений.

Согласно данным академика В.В. Коршака и др., количество химических веществ еще более велико и возрастает при учете индивидуальных органических, элементоорганических и неорганических высокомолекулярных химических индивидов. При этом область макромолекулярных соединений является еще более разнообразной (табл. 4) в смысле количества химических индивидуальностей даже по сравнению с органическими соединениями.

Таблица 4

Количество различных химических индивидов

Класс соединений	Количество (в абсолют. единицах)	Количество (в %)
Неорганические	164 250	0,04
Органические	5 310 750	1,31
Высокомолекулярные	400 000 000	98,65

Такое подавляющее превосходство числа индивидуальных химических соединений над физическими на Земле говорит само за себя.

Вспомним, например, что *атмосфера*, или воздух, состоит из химических соединений типа O_2 , N_2 и т.д.; *земная кора* (литосфера) на три четверти состоит из высокомолекулярных элементооксановых (т.е. со связями элемент – кислород, где в качестве элемента обычно выступает кремний, алюминий, железо и т.д.) соединений и минералов на их основе, а остаток из ионных химических соединений; *мировой океан, моря, реки и т.д.* (гидросфера) состоят из химического соединения – H_2O , и, наконец, *растительность Земли* представляет собой, в подавляющем числе случаев, химическое полимерное вещество типа целлюлозы и ее производных.

При этом сам *человек и животный мир Земли* представляют собой биохимические объекты, фундаментальной основой структуры которых является химический уровень организации вещественной материи. Кроме того, процессы жизнедеятельности этих биохимических систем опираются

на химические превращения одних химических соединений в другие как внутри организма, так и в процессе деятельности человека по своему жизнеобеспечению в процессе получения энергии, питания, материалов и т.д.

Из вышерассмотренного следует *первый фундаментальный вывод: химическое соединение (химическое вещество) – основной наиболее естественный уровень строения и существования вещественной формы материи на Земле. Или, другими словами, химический уровень существования вещественной материи является на Земле наиболее естественным и фундаментальным.*

Такое впечатляющее преобладание на Земле химической формы существования вещественной материи над физической дает однозначный ответ на вопрос о приоритете и фундаментальности одной науки над другой в земных условиях и приводит к пониманию, что понятия «химия» и «жизнь на Земле» неразделимы.

2.2.2. Превращения химических веществ в окружающем нас мире

Понимая под химическим превращением, в общем виде, превращение вещественной формы материи внутри химического уровня ее структурной организации, можно определить вклад химических превращений в эволюцию основных направлений мира Земли. Проще говоря, химическое превращение – это превращение одного химического соединения в другое (т.е. внутриуровневое превращение химических веществ), протекающее под воздействием изменения земных условий (в атмосфере, водной среде, земной коре и на ее поверхности) или человеческой деятельности. Фактически, это превращение и составляет основу химической формы движения на Земле.

Выше, в главе 1, мы показали и обосновали, что в условиях Земли (в н.у.) именно промежуточное значение энергии внутримолекулярного взаимодействия, по сравнению с внутриядерным (атомным) и межмолекулярным, является наиболее важным фактором, объясняющим преобладание распространенность химических веществ на Земле. Оно обеспечивает определенную стабильность химических веществ при одновременном сохранении достаточно высокой их реакционной способности, т.е. способности к их внутриуровневому (т.е. собственно химическому) превращению.

Круговорот веществ в природе в основе своей построен на химическом превращении, сопровождаясь и физическими явлениями, и является фундаментом эволюции живой и неживой материи. Например, при фотосинтезе кислород (основа неорганики) и его соединения обес-

печивают непрерывную циркуляцию (круговорот), взаимосвязь и превращение органических (углеродных, углерод – основа органики) и неорганических (безуглеродных) химических веществ в природе.

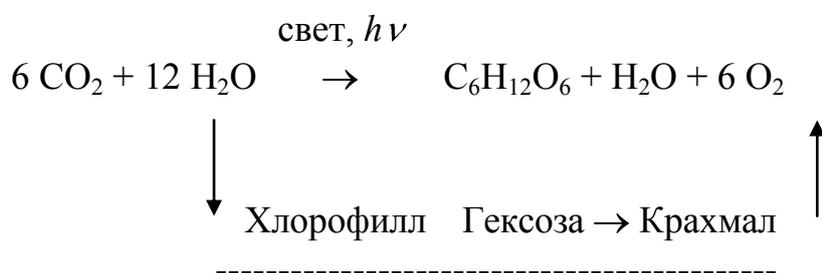


Рис. 10. Круговорот веществ в процессе фотосинтеза

Дальнейшая эволюция углеродно-кислородных соединений (типа гексозы и крахмала) в природе представляется в виде следующих биохимических превращений в целлюлозу, торф, бурый и каменный уголь, антрацит, нефть и природный газ, приводящих к постепенному изменению соотношения в них углерода и кислорода в пользу первого (ввиду удаления последнего в виде молекулы O_2), т.е. к повышению «степени их органичности». Это наблюдалось уже на первой стадии (фотосинтеза), когда удаление кислорода из реагирующей системы привело к возможности образования в дальнейшем «органического» высокомолекулярного соединения типа крахмала $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$. В результате, в данных макромолекулах возрастает главенствующая роль углерода (как цепеобразующего элемента), в то время как кислород перешел в разряд вспомогательных элементов.

Не представляет труда показать главенствующую роль химических превращений в эволюции земной коры и ее растительности.

В последние столетия все большее влияние на мир Земли приобретает техногенное влияние жизнедеятельности людей, связанное с жизнеобеспечением своего существования. И в этом смысле значительный (в том числе и в отрицательном смысле) вклад химических превращений неоспорим.

Эволюция преобразования (превращения) химических вещественных форм материи на Земле привела в своем верхнем пределе и на каком-то конкретном историческом этапе к возникновению качественно новой формы вещественной материи – биохимической, которая, в свою очередь, привела к возникновению жизни.

Согласно естественнонаучной концепции, сформулированной в 1924 г. Александром Ивановичем Опариным, возникновение жизни на Земле – результат длительной эволюции, сначала – химической, а затем и

биохимической. Эта концепция получила в научной среде наибольшее распространение. Даже если в настоящее время эта теория и критикуется, дополняется и совершенствуется в различных аспектах ее составляющих, то химическую первооснову и сейчас сложно опровергнуть.

В свете данных, рассмотренных выше, очевиден *второй фундаментальный вывод: химическое превращение является главенствующим на Земле.*

Первый и второй выводы, сформулированные выше, представляют, по мнению авторов, фундаментальные аксиомы. Они же окончательно снимают вопросы в затянувшейся дискуссии о значимости тех или иных форм движения материи вообще (т.е. в классической философской форме), в плоскость движения той или иной конкретной вещественной формы материи на Земле. И уже реальные цифры, например, не менее чем *стотысячекратное превосходство на Земле химических веществ над физическими атомными* (да и то выделяемыми искусственно и реально не существующими в условиях Земли в индивидуальном виде) закончили эти затянувшиеся философские споры очевидным конкретным образом:

химическое вещество и его превращения (как форма движения материи) на Земле являются наиболее естественными видами вещества и явлениями ее природы.

2.2.3. Химические вещества и их превращения в производстве материалов и жизнеобеспечении человечества

Человек в процессе своего существования и развития на Земле при осуществлении направленной деятельности (в том числе и научной) для своего жизнеобеспечения соприкасается, в силу доступности и распространенности, прежде всего, с химическим уровнем строения вещества. Это химические соединения или вещества, составляющие основу атмосферы, гидросферы, литосферы (земная кора, минералы и т.д.) и биосферы. Не зря говорят, «что химия имеет хороший доступный объект для исследования и практического использования (химическое вещество), но плохие методы его исследования», «а физика, наоборот, имеет хорошие методы исследования веществ, но плохие (в смысле доступности) объекты исследования (элементарные и атомные частицы)»!

Химия и жизнь человека (в том числе и как биохимического объекта) неразделимы. Издревле огонь (как наиболее яркое, доступное и важное для людей химическое превращение на Земле) являлся символом очага, дома, жизни вообще (в том числе, огонь свечи является символом

человеческой жизни: «пока не меркнет свет, пока горит свеча»), спорта, подвига человека и т.д. (например, Олимпийский огонь). Он стал основой легенд (например, легенда о Прометее, похитившем у богов с Олимпа огонь и передавшем его людям) и сказаний.

Уже тогда, в древности, *химическая реакция горения* (химического превращения одних химических веществ в другие) *решала несколько стратегических задач в жизнеобеспечении людей:*

- защита от хищников;
- получение тепла для обогрева (энергообеспечение);
- получение и приготовление пищи (обеспечение питанием);
- получение новых материалов, неизвестных в природе Земли (типа керамики, получаемой при высокотемпературном обжиге – отверждении глинистых минералов; металлов и т.д.), используемых для получения изделий и конструкций в виде оружия, посуды, строительных материалов, жилищ и т.д.

Строго говоря, несмотря на естественный прогресс, к концу XX в. в качестве и количестве решаемых химией в жизнеобеспечении людей проблем, структура перечисленных выше стратегических задач (за исключением, пожалуй, первой) осталась практически неизменной, а роль в их решении химических превращений – определяющей. Естественно, что теперь необходим учет вклада в эти проблемы физических (ядерных) превращений и решение дополнительной задачи – экологической.

Перечислим лишь основные направления использования химических соединений (веществ) и реакций их превращений в жизнеобеспечении человечества:

– выработка электричества (около 75 % электроэнергии вырабатывается на тепловых электростанциях, в т.ч.:

- СССР более 75 % в 1988 г.;
- США – 74% в 1984 г., ФРГ – около 67 % в 1985 г.;
- Великобритания – подавляющая часть);

– при этом, с учетом экологических проблем, после 1995 г. доля реакции горения газа в получении электроэнергии достигла 50% и будет возрастать далее, по сравнению с использованием мазута, угля, торфа, ГЭС и АЭС (согласно данным Г.В. Лисичкина, приведенным в его докладе на постсимпозиуме XVI Менделеевского съезда по химическому образованию);

– теплоэнергетика (доля химических реакций горения различных химических веществ в получении тепла в мире еще выше, чем при получении электроэнергии);

- электропроводящие материалы, полупроводники и диэлектрики, нано-, композиционные и гибридные материалы;
- материаловедение для различных целей (машиностроение, энергомашиностроение, космическая, авиационная и автомобильная техника, водный транспорт, электроника, бытовая техника, материалы и аппараты химических и ядерных производств и т.д. и т.п.);
- строительные материалы (металлы, керамика, стекло, ситаллы, связующие и вяжущие, цемент, бетон, пластмассы и т.д.);
- передвижение автомобилей, самолетов, космической техники и т.д. (совокупность теплоэнергетики и конструкционных материалов на основе химических соединений, типа металлов, керамики, стекла, пластмасс, каучуков, волокон и т.д.);
- питание (агрохимия, удобрения, химия пищи, пищевые технологии и т.д.);
- здравоохранение и химия лекарственных препаратов;
- круговорот веществ в природе Земли (фотосинтез, деструкция и т.д.), эволюция Природы и т.д.

Согласно данным академика В.А. Легасова, даже в топливном цикле ядерной энергетики (казалось бы, далеко от химии и основанном на физических превращениях вещества для получения энергии) 75 % производственных реакций – химические! А если вспомнить, что и синтез материалов для ядерных реакторов основан на химических превращениях, станет ясно, что и ядерная энергетика опирается на химию, фактически, являющуюся фундаментом ядерной энергетики.

Уже того, что перечислено выше в разделах, достаточно для аргументированного утверждения, что в плане широты использования химической формы движения (превращения) материи *на Земле для жизнеобеспечения людей (энергия, питание, материалы, жилье, лекарства и т.д.) и в эволюции Природы в целом, химия в древней и современной жизни человечества играла и играет в настоящее время главенствующую (лидирующую) или определяющую роль*. Этот фундаментальный вывод может быть сформулирован следующим образом: ***химия, опирающаяся на основную естественную земную форму вещественной материи – химическое соединение и его превращение, является в начале XXI века главенствующей естественной наукой в жизнеобеспечении (энергия, питание, материалы, лекарства и т.д.) людей***.

В результате, образно говоря, мы вправе утверждать: *жизнь на Земле есть концентрированное выражение химической целесообразности*. И эту целесообразность необходимо постоянно соблюдать, что возможно лишь

при наличии у человека соответствующей культуры и минимальных знаний о вкладе химии и химического превращения в строение окружающего его Мира и в жизнеобеспечение человечества.

2.3. Современные тенденции в развитии материаловедения

Традиционно металлические искусственные материалы рассматриваются в этой учебной дисциплине как основной важнейший тип конструкционных материалов. Однако требования к набору необходимых сегодня эксплуатационных свойств, предъявляемых современной промышленностью к материалам, постоянно растут. Причем по ряду этих физико-химических свойств *металлы* уже практически достигли своего потолка, а некоторые не могут обеспечить в принципе (например, высокоэластичность, соответствующую жаростойкость, способность материала к длительной эксплуатации при воздействии механических нагрузок и температур выше 1500 градусов и т.д.). Кроме того, дальнейший рост объемов производства металлов не представляется возможным из-за сырьевых проблем. При сегодняшнем производстве стали более 1 млрд т год запасы железных руд должны истощиться через 50 лет. Уже сейчас для производства железа используются руды с пониженным содержанием железа в сырой руде (35-50 %).

С начала XX в. наука предоставила для материаловедов в качестве объекта исследования и применения качественно новый вид материалов – органические синтетические *полимеры* (типа полиэтилена, полибутадиена, фенолоформальдегидных смол и т.д.) и композиционные системы на их основе. Причем с середины 50 гг. прошлого века объем производства органических полимерных материалов превысил производство алюминия, а на рубеже XXI в. мировое производство органических полимерных материалов достигло 200 млн т в год. При этом понятно, что по объему (ввиду их низкой плотности) практическое применение полимеров становится соизмеримым с металлами. Особенно если дополнительно учесть материалы на основе неорганических (безуглеродных) полимеров, построенных на основе полинеорганоеlementооксидных и других макромолекул (типа керамик, неорганических оксидных стекол, связующих, графитовых, асбестовых, слюдяных и др. материалов). Производство последних в конце прошлого XX в. приблизительно в 100 раз превышало производство органических полимеров. Причем динамика роста производства органических (углеродных) полимерных материалов характеризуется тем, что практически каждое десятилетие в течение последних 30 лет имеет место удвоение объема выпуска этих полимеров.

Отметим, что расширение производства органических полимеров (аналогично металлам) со временем приводит к углублению сырьевых проблем.

Особо следует отметить все более возрастающий интерес к самому древнему (известному более 14 веков) искусственному материалу – *керамике*. С середины XX в. керамика вышла на качественно новый научный уровень оценки ее структуры (в основе большинства видов керамики, как выяснилось в середине XX в., лежат не ионные, а неорганические высокомолекулярные соединения), свойств (сверхпроводимость, ковкость, полупроводимость, электропроводность и т.д.) и применения (конструкционная, функциональная, техническая и т.д.). Кроме того, в отличие от металлов и органических полимеров, керамика имеет практически неисчерпаемую сырьевую базу (практически вся литосфера Земли с ее огромным многообразием минералов, в виде многообразных по структуре оксидов металлов и неметаллов, сульфидов и т.д.) для получения различных видов материалов на ее основе.

Поэтому сегодня необходимо говорить о важности комплексного избирательного практического использования этих трех основных видов различных материалов. Это утверждение имеет серьезную опору, так как каждый из них (металл, полимер, керамика и т.д.) имеет свои традиционные области применения. При этом новые достижения материаловедческой науки на уровне *конструирования структуры материалов нано- и микроуровне в целом* привели к созданию таких материалов нового поколения (композиционных и наноматериалов, керамических и полимерных проводников и сверхпроводников, металлических стекол и т.д.), которые обладают свойствами или их комплексом, не присущим традиционным материалам. Чего только стоят керамические материалы, которые можно ковать или формовать из них изделия литьем или аморфные металлы (металлические стекла)!

Таким образом, современные тенденции в развитии материаловедения характеризуются, прежде всего, накоплением значительного объема количественной информации *о многоуровневой структуре* и свойствах как традиционных металлических материалов, так и за счет расширения номенклатуры новых полученных наукой и промышленностью материалов, прежде всего за счет органических и неорганических полимерных материалов, керамик и композиционных материалов на их основе.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что *к началу XXI в. имеет место качественное изменение содержания предмета материаловедения и его основных разделов.*

Это связано прежде всего с *расширением номенклатуры* известных материалов (в первую очередь за счет *органических (углеродных), элементоорганических (смешанных) и неорганических (безуглеродных) полимеров и материалов на их основе: пластмасс, эластомеров, керамик и т.д.*) и соответствующим накоплением количественной эмпирической информации о специфике их структуры и свойств. А это, несомненно, создало условия для перехода этого количества в новое фундаментальное качество. В том числе и по причине практической невозможности изложения всего этого количества частной информации о различных видах материалах в рамках аудиторных часов согласно ГОС Минобразования и науки РФ. Поэтому особую актуальность сегодня приобретают попытки формирования новых методологических подходов к изложению материаловедения как единой науки о металлах и неметаллах. Это предполагает создание инновационных подходов в изложении материаловедения и соответствующих учебников нового поколения. Уже имеет место развитие и определенное фундаментальное становление материаловедения как научной и учебной дисциплины, заключающееся в большей конкретизации ее основного объекта (материала) и предмета, а также попытки подведения единых теоретических основ под металлические и неметаллические материалы. Сегодня уже появились учебные пособия по материаловедению, содержащие раздел «Теоретические основы материаловедения». Именно ликвидацию пробела в теоретических основах материаловедения и преследуют прежде всего авторы настоящего пособия.

Необходимо учитывать и тот факт, что объемы производства полимерных и керамических материалов становятся соизмеримыми с объемами производства традиционных металлических материалов. Причем первые находят все большее применение не только в качестве функциональных, но и конструкционных материалов, завоевывая при этом все больше областей практического использования. А если учесть и широкую гамму материалов нового поколения типа композиционных материалов (КМ) или *композитов на основе* всех основных важнейших материалов – *металлов, полимеров и керамик*, – а также комплекс их эксплуатационных свойств, не присущих классическим материалам, то их рассмотрение в современном курсе материаловедения в соответствующем объеме становится просто необходимым.

Таким образом, материаловедение сегодня опирается на три основных типа конструкционных и функциональных материалов (*металлы, полимеры и керамика*) и их симбиоз в виде *композиционных материалов (КМ)* или промежуточных между ними соответствующих «гибридных» со-

единений, веществ (типа металлических стекол, наноматериалов, керамических металлов, интерметаллидов и т.д.) и композиционных систем. Эта современная материаловедческая реальность может быть представлена следующим образом:



Рис. 11. Основные (базовые) виды современных материалов в единой системе материаловедения

При этом необходимо понимать, что современные достижения естественных наук, раскрывающих особенности строения вещества и их взаимосвязь со свойствами базовых видов материалов, позволяют сделать фундаментальный вывод о *единстве их электронно-ядерного (химического) уровня структурной организации*. В результате, появляется возможность прогнозирования и получения необходимых свойств материала через изменение (конструирование) его структуры на этом уровне, опираясь на смешанный (промежуточный) характер и свойство реальных химических связей к постепенному их изменению при переходе от типичных неметаллов (полимеров и керамик) к металлам.

2.4. Цели и задачи современного материаловедения

Главным объектом исследования и фундаментальным понятием материаловедения, формирующим индивидуальность и раскрывающим существо предмета этой научной и учебной дисциплины, является *материал*.

Из вышерассмотренного следует (см. разд. 2.1), что современное материаловедение, опираясь на ряд основных типов металлических и неметаллических материалов (рис. 11), представляет собой комплексную (междисциплинарную) науку и учебную дисциплину. Она основана на симбиозе

зе как минимум четырех наук: химии, физики, механики и технологии (или производную дисциплину от этих четырех наук).

Вклад каждой из них различен: **химия** – это прежде всего вклад в теоретическое и практическое изучение специфики тонкой электронно-ядерной (химической) структуры и свойств конкретных индивидуальных химических веществ и их влияние на конечные физико-механические и химические свойства материалов на их основе;

физика – это методы исследования структуры и физических свойств материалов, моделирование и теоретические обобщения соответствующих разделов материаловедения;

механика – это моделирование и методы исследования механических свойств материалов;

технология – это методы изменения или модификации (легирования) структуры и свойств уже готовых материалов, а также способы и технологии их переработки в конечные изделия.

Прикладное материаловедение традиционно изучает прежде всего вопросы оценки структуры, свойств, переработки и рационального применения различных материалов в конкретных изделиях и конструкциях, т.е. развивает, прежде всего, практическую (прикладную) область этой науки. Основной *практической целью* материаловедения является оптимизация состава, структуры, свойств конкретных видов материалов и методов их переработки с целью получения изделий и конструкций с заданными эксплуатационными свойствами. Последние определяются требованиями конкретной области использования материала или отраслью промышленности (энергетика, машиностроение, химическая промышленность и т.д.). Особое значение в современном материаловедении имеет выработка практических рекомендаций по применению конкретных материалов в различных изделиях и конструкциях, технологиям их обработки, переработки в изделия и последующему ремонту последних.

Таким образом, учитывая современные тенденции в развитии *материаловедения*, основной его целью сегодня является *выработка единых универсальных подходов к научному прогнозированию и конструированию структуры и свойств материалов любой природы* (металл, керамика, полимер и т.д.), – для последующего определения областей их рационального практического использования, а также методов и технологий обработки и переработки материалов в конкретные изделия с комплексом заданных свойств.

В результате сегодня возрастает роль развития теоретических основ этой науки, так как необходимо подвести единый научный фундамент под

такие внешне различные материалы, как металлы, керамика, полимеры. Для этого необходимо знать основы универсальной теории их строения и системы, объединяющей эти материалы. При этом в *теоретических основах материаловедения (ТОМВ)*, являющихся интегральной компонентой этой дисциплины, должны излагаться, прежде всего, наиболее общие фундаментальные исходные разделы этой науки, позволяющие ответить на основополагающие начальные вопросы единства и различия структуры и свойств любых материалов. Поэтому именно данный раздел материаловедения в первую очередь и позволяет раскрыть и понять индивидуальность и специфику предмета этой науки.

Далее необходимо рассмотреть систему главных универсальных понятий материаловедения независимо от специфики природы основных видов материалов приведенных на рис. 11. Только в этом случае можно квалифицированно и точно раскрыть фундамент современного материаловедения как единой науки о различных материалах (металлы, полимеры, керамика и т.д.), а также понять специфику ее предмета и отличия от других наук.

2.5. Система основных понятий материаловедения, раскрывающих индивидуальность предмета этой дисциплины

*«Прежде чем начать обсуждение,
нужно договориться о понятиях».*

Аристотель

Специфика предмета любой естественной науки раскрывается через индивидуальные характеристики главного материального объекта и фундаментального понятия этой науки и систему производных от него основных понятий. В материаловедении главным фундаментальным понятием является *материал*, который характеризуется соответствующей *структурой* (или *строением*), раскрываемой через соответствующие *структурные составляющие*, определяющие в итоге конкретную совокупность *свойств* материала. Система основных понятий материаловедения, уровней структурных организаций материала и их иерархия приведена на рис.12.

Понятие «материал» является производным от главного естественно-го фундаментального понятия окружающего нас Мира – *Материи*. В рамках парадигмы многоуровневой организации материи в настоящее время (см. главу 1) принято различать две основных *формы* существования материи: *поле* и *вещество*. Причем вещество (рис. 6), в свою очередь, подразделяется на целый ряд уровней и подуровней. Это *физические*: элементар-

ные и атомные вещества, *химические*: молекулярные, надмолекулярные и немолекулярные вещества, *биологические*, и т.д. Таким образом, в широком смысле *материал* – это любой вид (форма или уровень организации вещества) *матери*, который может быть использован или используется природой или человеком для получения других его разновидностей. Например, элементарная частица (элементарное вещество) является материалом для построения атома, последний (атомное вещество) – материалом для получения химического вещества (молекулярного и немолекулярного) и т.д. Формулировки понятий *поле*, *вещество*, *химическое вещество* или *химическое соединение* приведены в первой главе данного пособия.

В свою очередь, более сложное вещество (например химическое) может рассматриваться как материал в процессе «разложения», из которого могут быть получены индивидуальные атомные и далее элементарные вещества. Поэтому понятия «вещество» и «материал» часто считают идентичными. Однако сегодня необходимо понимать разницу между понятиями «вещество» и «материал», так как исследование различных видов веществ (особенности их структуры, свойств и превращений) составляет специфику предмета таких естественных наук, как *физика* (элементарные и атомные вещества) и *химия* (химические молекулярные и немолекулярные вещества) и т.д. Понятие «химическое соединение» («химическое вещество») (рис. 2) является более узким по сравнению с просто понятием «вещество», так как включает в себя только те виды веществ, структура которых обязательно характеризуется химическим строением, т.е. наличием химической связи между ядрами или атомными остовами (ионами) в их тонкой электронно-ядерной структуре.

В известной триаде «*вещество – материал – изделие (конструкция)*» разница между материалом и изделием достаточно очевидна: *из материала изготавливается конечная вещь, в виде изделия* для конкретного практического использования в повседневной жизни в течение определенного срока его эксплуатации. А вот разницу между веществом и материалом можно установить, прежде всего, на уровне оценки реальной практической (чаще всего технической) значимости первого (когда вещество становится реальным материалом для изготовления чего-то) и возможности изготовления из данного вещества конкретного изделия и конструкции.

В результате, реальным сырьем для получения важнейших материалов являются не все, а только те природные, синтетические или искусственные химические вещества (железные руды, оксиды, углеводороды и т.д.), которые обладают или могут приобрести в процессе технологического воздействия комплекс заданных эксплуатационных характеристик и свойств. То есть таких свойств, которые позволяют отнести их к понятию «материал» по признаку возможности изготовления из него конкретного изделия (конструкции) с заданными эксплуатационными характеристиками. А это определяется спецификой тонкой электронно-ядерной структуры или типом химической связи, когда при достижении определенных значений степеней металличности и ионности (при соответствующем снижении ковалентности связи) образуются многоядерные структуры существующие в нормальных условиях только в виде *твердых тел*, которые и являются основой большинства практически значимых конструкционных и функциональных материалов.

Причем следует понимать, что реальные материалы – это чаще всего не индивидуальные химические вещества, а их совокупность (например, совокупность олиго- и макромолекул в полимерной системе) или многофазные системы (типа стали, чугуна, керамики, пластмасс и эластомеров и т.д.). Поэтому понятие «материал» является более узким по сравнению с понятием «вещество» или «химическое вещество», связанным прежде всего с теми их видами, которые существуют в н.у. в конденсированном (жидком и твердом) агрегатном состоянии и могут быть реально использованы на практике для изготовления конкретных изделий и конструкций. А сама материаловедческая наука и направлена прежде всего на определение взаимосвязи структуры и свойств наиболее практически значимых веществ – материалов – с целью их последующего рационального использования в конкретных изделиях и конструкциях.

В результате, в более узком практическом смысле *материал* – это тот вид вещества или совокупность нескольких его типов в виде одной материальной системы (материального тела), который наиболее востребован в науке, технике и быту для производства изделий, конструкций и в жизнеобеспечении в целом.

В свою очередь, *материаловедение* – это наука о связи состава и природы (а также типа) взаимодействия элементов (химической, физической, механической или смешанной), составляющих материал с его строением (структурой) и свойствами. При этом понимается, что изучение этой связи в материаловедении направлено, прежде всего, на научное прогнозирование структуры и свойств конкретных материалов с целью эффективного их практического использования, а также методов и технологий управления их структурой и переработки в конкретные изделия.

2.6. Уровни структурной организации материала

Любой используемый на практике реальный материал (металл, полимер, керамика и т.д.) в отличие от индивидуального химического соединения или химического вещества имеет большее число уровней структурной организации (строения), определяющих его конечные эксплуатационные свойства. Этот факт вполне соответствует идеям единой парадигмы многоуровневой организации материи и мироздания в целом (изложенной в 1-й главе настоящего пособия). Соглашаясь с «принципом единой блочности (взамен традиционной континуальности) в структуре материалов, объектов природы и социума», который «предусматривает (по Л.И. Гущинскому) естественное синергетическое разделение целого на отдельные

участки-блоки (*по нашей формулировке – уровни – авторы*) имеющие глобальную иерархию от микро-, мезо-, до макроуровней структуры».

Каждый материал обладает определенным внутренним строением и состоит из ядер или атомных остовов (ядро с частью электронной оболочки, т.е. с электронами, которые не обобществляются и соответственно не участвуют непосредственно в образовании химической связи) – каркасная (элементная) составляющая. Традиционно этот уровень структурной организации материала в материаловедении называют *тонкой, или электронно-ядерной* структурой материала (рис. 12). Далее внутреннее строение материала характеризуется взаимным расположением атомных остовов и образованием отдельных фаз. Обычно (но далеко не всегда) взаимное расположение элементов в тонкой структуре оказывается достаточно правильным (симметричным для образования кристаллов), что предопределило традиционный интерес материаловедов к изучению дефектов структуры материала как важнейшего фактора, определяющего его основные эксплуатационные характеристики. То есть материаловеды идут «от дефектов структуры материала – к его свойствам», а химики решают проблему получения материалов через их синтез с меньшими дефектами или через получение качественно новых материалов с комплексом заданных свойств.

Микроструктура материала возникает как результат объединения отдельных кристаллов и фаз в единое целое (композиционную систему). Каждый из этих уровней рассмотрения внутреннего строения – ядра (атомные остовы) и обобществленные электроны (электронно-ядерная структура), фазы, микро- и макроструктуры вносят свой вклад в конкретные и общие конечные свойства материала. Изменение внутреннего строения соответствующим образом отражается на свойствах материалов. Следовательно, при необходимости получения материала с заданным набором свойств необходимо создать конкретную заданную внутреннюю структуру, обуславливающую требуемые для него характеристики.

В металлографии (по Л.И. Тушинскому) ряд структур материала подразделяется на четыре уровня:

- макроструктура (размеры крупных зерен, различные крупные включения, вид излома величиной $\sim 10^{-1}$ м);
- микроструктура (отдельные структурные составляющие в зеренном размере, дедриты, границы зерен величиной $\sim 10^{-4}$ м);
- субструктура (структура внутри зерен, дислокация и их скопления, полигоны, ячейки, фрагменты величиной $\sim 10^{-7}$ м);
- субмикроструктура (точечные дефекты строения кристаллических решеток, размер решеток и их тип величиной $\sim 10^{-9}$ м).

По Б.Н. Арзамасову и др., в зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов их выявления различают следующие виды структурной организации материала: *тонкая*, *микро-* и *макроструктура*.

Кроме того, сегодня дополнительно выделяют и ряд промежуточных типов строения материалов: *нано-* и *мезоструктуры* (рис.12).

Под *нано-* (от лат. карлик) обычно понимают структуру, характеризуемую размером частиц (зерен или кристаллов) 100-200 нм, которая является промежуточной между тонкой и микроструктурой. Показано, что свойства материалов на основе частиц этого размера резко отличаются от материалов этого же состава, но полученных не из наночастиц. По Г.М. Волкову и др., оценка свободной валентности периферийных и внутренних «атомов» молекул гомологического ряда ароматических углеводородов с экстраполяцией на пирографит и квазимонокристалл графита показала, что существует значение критической величины макромолекулы, при которой влияние периферийных «атомов» начинает преобладать над влиянием внутренних. Таким образом, удалось вычислить «порог нанотехнологии», подтвердив его созданием нанокристаллического материала – «углеситалла».

Под *мезо-* (от греч. средний, промежуточный) понимают структуру, промежуточную между микро- и макроструктурами. В полимерных материалах в качестве промежуточных по степени полимеризации между макро- (высоко-) и микро- (моно-) молекулярными соединениями располагаются *олигомолекулярные* (от греч. немногочисленный).

Тонкая (электронно-ядерная) структура описывает расположение частиц (ядер или атомных остовов) и обобществленных электронов в кристалле. Ее изучают дифракционными методами (рентгенография, электронография, нейтронография). Анализируя дифракционную картину, получаемую при взаимодействии атомов кристалла с короткими волнами ($\lambda = 10^{-10} \dots 10^{-12}$ м) рентгеновских лучей (или волн электронов, нейтронов), можно получить обширную информацию о строении кристаллов, включая точечные дефекты строения решеток, размер решеток и их тип и т.д.

Большинство материалов состоит из мелких кристалликов (зерен). Наблюдать такие мелкие структурные составляющие — *микроструктуру* (от греч. малый) можно с не менее 50-кратным увеличением при помощи оптического (до 10^{-7} м) или электронного (до $2 \cdot 10^{-10}$ м) микроскопов. Это структура внутри зерен, дислокации и их скопления у самого зерна и т.д. Мезоструктура видимо позволяет описать границы и размеры зерен, их ориентацию, дендриты и т.д.

Микроскопические методы дают возможность определить размеры и форму кристаллов, наличие различных по своей природе кристаллов, их распределение и относительные объемные количества, форму инородных включений и микропустот, ориентирование кристаллов, наличие специальных кристаллографических признаков (двойникование, линии скольжения и др.). Это далеко не полное перечисление характеризует обширность тех сведений, которые можно получить при помощи микроскопа.

Изучая строение кристаллов – *макроструктуру* – невооруженным глазом или при небольших увеличениях от 20-50 раз, можно выявить характер излома, усадочные раковины, поры, размеры и форму и ориентацию крупных кристаллов. Используя специально приготовленные образцы (шлифованные и травленные), обнаруживают трещины, химическую неоднородность, волокнистость.

Особое значение для характеристики твердых фаз имеет изучение влияния на свойства материала особенности *кристаллической* и *аморфной* структуры материала.

Так как понятно, что свойства любого типа материала являются функцией его структуры (т.е. определяются спецификой его строения), то необходимо уточнить, какой смысл сегодня вкладывается в понятие «структура» материала. Общая иерархия уровней структурной организации материала в зависимости от размеров структурных составляющих и методов их выявления может быть представлена (рис. 12) следующим образом: *тонкая (электронно-ядерная), нано-, микро-, мезо- и макроструктура*. В металлографии понятия «тонкая структура» и «субструктура» (определяющая внутреннее строение отдельных зерен) иногда не разделяются, что противоречит понятию «атомно-кристаллическая структура металлов», под которой, по Ю.М. Лахтину и др., понимается «взаимное расположение атомов (ионов), существующее в реальном кристалле», а «между ионами и коллективизированными электронами... возникают силы притяжения ... Такая связь называется металлической». Поэтому понятию «тонкая структура» по существу более точно отвечает уже несколько устаревший термин «атомно-кристаллическая структура», а субструктура видимо имеет более высокий уровень в общей иерархии уровней структурной организации материала.

Очевидно, что тонкая структура является и универсальным (единым по природе связи) фундаментом всех других вышперечисленных уровней структурной организации материала, которые можно рассматривать как производные от исходной – тонкой. Подобный вывод основывается на очевидном факте отсутствия в основе структурной организации реальных

веществ, образующих наиболее практически значимые металлические, полимерные и керамические материалы (существующие в естественном диапазоне изменения термодинамических параметров в условиях Земли), индивидуальных атомов. В результате, начала структурной организации любого материала опираются на взаимное расположение в их структуре ядер или атомных остовов (например, в виде катионов железа) и обобществленных электронов. Причем именно характер распределения обобществленных электронов (электронного континиума) в межъядерном пространстве через специфику их локализации-делокализации и определяет в итоге специфику тонкого (электронно-ядерного) строения любого материала. То есть под тонкой структурой материала следует сегодня понимать пространственное расположение элементов (ядер или атомных остовов) и характер континуального распределения электронной плотности $\rho(r)$ валентных или обобществленных электронов в межъядерном пространстве кристаллического или аморфного тела, а также моно-, олиго- или макромолекулярного соединения. В результате *тонкая структура* вещества и материала по сути своей является химической и единой как для металлических, так и для неметаллических материалов. При этом становится очевидным, что в тонкой структуре материала теряет смысл использование термина «атом», так как в ней в индивидуальном виде атом не присутствует. Ведь в узлах кристаллической решетки металла находятся не индивидуальные атомы, а их атомные остовы в виде соответствующих катионов, лишенные части своей электронной оболочки ввиду ее обобществления между «всеми» элементами (атомными остовами) кристалла.

Так как **тонкая** (электронно-ядерная) структура является реальной исходной структурой для всех последующих уровней структурной организации материала (нано-, **микро-**, мезо- и **макро-**), которые по существу являются производными от нее, то в главе 3 остановимся более подробно на ее основных особенностях, определяющих характерные свойства металлических, полимерных, керамических и других материалов.

Контрольные вопросы:

1. Какой вид вещества наиболее распространен и естественен в мире Земли и почему?
2. Химические вещества и роль их превращений в производстве основных типов материалов (металлов, полимеров, керамики и т.д.).
3. Система основных понятий материаловедения, раскрывающих индивидуальность предмета этой дисциплины.

4. Дайте определения понятия «материал» и сопутствующих ему терминов (материальное тело, сырье, изделие и конструкция).

5. Дайте общее определение структуры (строение) материальных систем.

6. Что такое тонкая (электронно-ядерная), микро- и макроструктура материала?

7. Что такое нано-, мезоструктуры материала?

8. Перечислите основные виды связи элементов структуры различных материалов.

9. Раскройте смысл понятия «свойство материала» и перечислите основные виды свойств материала.

10. Продемонстрируйте правильность аксиомы, утверждающей, что «свойство материала является функцией его строения (структурной организации)».

ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЙ (ТОНКОЙ) СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА

Тонкая, или электронно-ядерная, структура является универсальной и единой для подавляющего числа металлических и неметаллических материалов, независимо от их элементного состава, агрегатного состояния (Γ – Ж – Т) и т.д. Это связано с тем, что она определяется одним и тем же по природе типом связи – химическим, под которым сегодня понимают характер распределения в их межъядерном пространстве обобществленных электронов. Поэтому изучение строения материалов необходимо начинать именно с нее. А учитывая, что этот уровень структурной организации материала является наиболее глубоким (внутренним) и, следовательно, более труднодоступным для изучения и при этом определяющим специфику других производных уровней, его изучение требует особого внимания и первоочередности.

3.1. Специфика связи элементов тонкой (химической) структуры

Образование и существование молекулярного и немолекулярного химического соединения и материала на его основе возможно лишь при образовании химической связи.

Анализ специфики этого взаимодействия необходимо начинать с выяснения движущей силы, заставляющей образовывать химическую связь, а также с выяснения единства механизма ее образования и природы условий, обеспечивающих устойчивое существование соединений на ее основе, в отличие от физических типов связывания. Понятие химической связи иногда так широко применяется, что к ним часто относят не только водородные, но и ван-дер-ваальсовы связи, изображая их совместно с тремя предельными классическими (металлической, ионной и ковалентной) на едином тетраэдре химических связей.

Анализ состояния вопроса о критериях отнесения взаимодействий в системе атомных и молекулярных частиц к химическому типу свидетельствует, что *главными признаками, отличающими химическую связь от физической любых уровней, являются механизм, природа, энергия и длина.*

Каждому уровню организации вещества и материала, помимо универсальных видов взаимодействия, должен отвечать свой специфический тип связи или взаимодействия частиц, составляющих его структуру.

Раскрытие специфики связи составляющих элементов любой системы или уровня организации вещества наиболее наглядно возможно через

раскрытие особенностей механизма ее образования и природы равновесия элементов системы, образующих ее структуру. В результате *механизм* представляется как совокупность элементарных действий, обеспечивающих возможность образования связи (например, сближение атомов, перекрывание их электронных оболочек и т.д.). В свою очередь, *природа* – это факторы или типы взаимодействий между элементами структуры вещества, обеспечивающие равновесие и устойчивость существования той или иной системы

3.1.1. О движущей силе образования химической связи

Электронейтральность исходных атомных частиц свидетельствует о невозможности их изначального электромагнитного (электрического, электростатического, электродинамического) взаимодействия. В результате это взаимодействие не может быть положено в основу движущей силы или первопричины, заставляющей атомы химически связываться.

Чаще всего в качестве этой причины указывают энергетическую целесообразность данного процесса и в результате путают причину и следствие. Выигрыш в энергии при химическом связывании свободных атомов – это следствие, а не причина. Тогда что же является основной причиной?

Основной причиной, определяющей потенцию атома к химическому связыванию, является его большая или меньшая способность к удержанию или отдаче «своих», а также присоединению «чужих» электронов, которую можно назвать их *потенциальной физической реакционной способностью*, обеспечивающему возможность атома к межуровневому превращению в химическое вещество. *Реальная же способность атомов (или их реакционная способность)* к химическому связыванию (межуровневому превращению атомного вещества в химическое) определяется дополнительно термодинамическими и кинетическими факторами, т.е. условиями, в которых существуют эти объекты.

Данные раздела 1.3 подтверждают, что основой движущей силы, заставляющей атом химически связываться с другим, одинаковым или отличным от него по природе, является *повышенная реакционная способность* индивидуальных атомных частиц в условиях Земли (н.у. в широком смысле слова). Она является следствием высокой внутрискрутурной (ядерной) энергетики индивидуального атома, приводящей к повышенным характеристикам поверхностной энергии (остаточным от внутриядерного) индивидуальных атомных частиц. Это приводит к относительно высокой подвижности электронной оболочки атома по сравнению с элементарными частицами, образующими структуру ядра.

В результате, протекание межуровневого превращения: атом \rightarrow химическое соединение даже в случае выделения индивидуальной атомной частицы (ион или радикал) в процессе химической реакции (внутриуровневого химического превращения) термодинамически наиболее вероятно и целесообразно.

Исключением являются «инертные» одноатомные газы, характеризующиеся наиболее высокими значениями электроотрицательности, первыми потенциалами ионизации. Поэтому способность атомов к химическому связыванию можно традиционно оценить через электроотрицательность, энергетические (потенциал ионизации и энергия сродства к электрону) и силовые (сила связи валентных электронов с ядром и отношение n -го потенциала ионизации к их орбитальному радиусу) и другие характеристики.

Итак, *движущей силой химического связывания является повышенная реакционная способность атомов в естественных нормальных условиях Земли (с соответствующим интервалом колебания температур, давления и т.д.) определяемая их строением и способностью к отдаче «своих» и присоединению «чужих» электронов, т.е. к их обмену и обобществлению.* В результате периодическая система атомов Д.И. Менделеева представляет наибольшую практическую ценность именно в качестве естественной классификации веществ микрофизического уровня – атомов по их способности (реакционной способности атомов к межуровневому физико-химическому превращению в качественно новое – химическое – вещество) к образованию различных гомо- и гетероядерных химических соединений.

Далее рассмотрим специфику механизма образования и природы химической связи как целостного и единого явления независимо от различий ее трех основных типов (ковалентная, ионная и металлическая).

3.1.2. О механизме образования химической связи

Первоначально в 1807 г. английский физик Г. Дэви высказал идею об электрической природе химической связи, а в 1812-1818 гг. шведский химик И.Я. Берцелиус развил эти идеи в *электрохимической теории химической связи*. Однако со временем стало ясно, что она не может объяснить причины существования молекул, построенных из одинаковых атомов. В 1916 г. американский физико-химик Дж. Льюис впервые высказал предположение, что *химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам.* И в этом же году немецкий ученый В. Коссель предположил, что *при взаимодействии двух атомов один из них отдает* (превращаясь в катион), *а другой принимает*

электроны (превращаясь в анион). Это послужило основанием для разработки теорий соответственно *ковалентной и ионной связи*.

Сегодня механизм образования химической связи любого типа *представляется как взаимодействие атомов, сближенных на расстояние эффективного перекрывания их электронных оболочек, приводящего к обмену и обобществлению электронов*, что приводит к созданию условий для образования и устойчивого существования качественно новой ядерно-электроно-ядерной системы, т.е. химического соединения атомов (химического вещества).

В общем виде, механизм образования химической связи в процессе физико-химического взаимодействия двух атомов (приводящего к превращению индивидуальных атомных веществ в химическое соединение – химическое вещество на их основе) в отличие от физического ван-дер-ваальсового взаимодействия можно представить следующим образом (рис. 13):

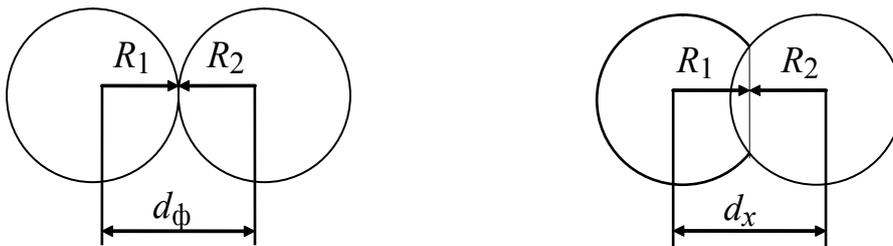


Рис. 13. Упрощенная модель физического ван-дер-ваальсового взаимодействия атомов (а) и механизма образования между ними химической связи в процессе физико-химического их превращения в процессе перекрывания электронных оболочек в биядерное химическое соединение – химическое вещество (б):

d_ϕ – длина физической ван-дер-ваальсовой связи ядер атомов; d_x – длина химической межъядерной связи «атомов», а точнее ядер или атомных остовов (катионов), химически связываемых обобществленными электронами

В общем виде, физико-химическое взаимодействие атомов (или их физико-химическое превращение в химическое соединение) можно представить как двухстадийный процесс: на первой стадии – сближение атомов и их ван-дер-ваальсовое физическое взаимодействие и на второй стадии – перекрывание их электронных оболочек и образование химической связи, приводящей к превращению индивидуального физического (атомного) вещества в химическое.

При физическом межатомном ван-дер-ваальсовом взаимодействии одинаковых атомов (вариант а, рис.13) радиус исходных атомов R_1 и R_2 не изменяется и определяется в общем как их полусумма. Этот радиус называется *ван-дер-ваальсовым*, который по существу является *атомным* (радиус индивидуального атома). Следует различать *орбитальный радиус атома* (расстояние от ядра до наиболее удаленного максимума электронной плотности на кривой радиального распределения) и *ван-дер-ваальсовый радиус атома*. Последний определяется как половина минимального расстояния между атомами, не связанными химическими связями, который простирается от ядра до внешней части электронной оболочки индивидуального атома, соприкасающейся с оболочкой другого атома, не перекрывая друг друга.

При физико-химическом превращении атомов в химическое соединение (приводящем к образованию химической связи) появляются такие характеристики вещества и материала, как: *ковалентный, металлический и ионный радиусы*.

Ковалентный радиус – половина расстояния между химически связанными ядрами – атомными остовами с преобладанием ковалентной компоненты связи или расстояние от ядра до среднего положения поделенной электронной пары или половина длины одинарной ковалентной связи молекулярного соединения.

Металлический радиус – расстояние от ядра катиона до центра линии, соединяющей два катиона в кристаллической решетке металла, или половина длины расстояния между ядрами двух катионов.

В табл. 5 приведены уточненные данные по *ван-дер-ваальсовым, ковалентным и металлическим радиусам* элементов и атомов Периодической системы (ПС).

Ковалентные радиусы элементов взяты из работ: [1] Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. – М.: Наука, Просвещение, 1997, 256 с.; [2] Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю. Химия: Справочник для старшеклассников и поступающих в вузы. – М.: АСТ-ПРЕСС ШКОЛА, 2002. – 512 с.

Металлические радиусы *s*- и *d*-элементов взяты из источников: [3] Хаус-крофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. Т.1.: пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 540 с.; [4] Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988. – 296 с. Исключения составляют водород, ртуть и элементы 7 периода (значения их радиусов взяты из [1, 2]); значения металлических радиусов *p*-элементов в основном взяты из [1, 2], за исключением азота, кислорода, фтора, серы, хлора и брома (значения их радиусов взяты из [5] Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. –

Л.: Химия, 1983. – с. 200); значения ван-дер-ваальсовых радиусов взяты из [6] Бацанов С.С. Ван-дер-Ваальсовы радиусы элементов // Неорганические материалы, 2001. – Т. 37. – № 9. – с. 1031-1046, за исключением водорода (значение радиуса взято из [3]).

Ионный радиус – расстояние от ядра иона до места в межъядерной области, разъединяющей 2 иона в кристаллической решетке.

Строго говоря, необходимо понимать, что выделить катион и анион в качестве индивидуальных элементов в преимущественно ионных химических соединениях (когда ковалентность преобладает над другими компонентами связи) нереально (ввиду невозможности проведения четкой границы между ними). Это, видимо, некорректно и в принципе, так как степень обобществления электронов в межъядерном пространстве между ними не может быть равной нулю. А следовательно, между катионом и анионом нет реальной границы. Поэтому практически всегда идет речь об *усредненном ионном радиусе* в этих соединениях как половине межъядерного расстояния в конкретном ионном соединении или кристаллической решетке.

Отметим, что эти три радиуса соответствуют межъядерным расстояниям в структуре веществ и материалов с преобладанием одного из трех основных типов химической связи.

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что в случае образования химических связей расстояния между ядрами атомных остовов существенно меньше, чем суммы первоначальных ван-дер-ваальсовых (атомных) радиусов (рис.13,б). Например, исходный ван-дер-ваальсовый радиус атома углерода равен 0,180 нм, а усредненная длина связи углерод-углерод в большинстве алифатических углеводородов равна уже 0,154 нм. В результате *расстояние между элементами (ядрами или атомными остовами) химической структуры (т.е. длина химической связи) всегда меньше расстояния между атомами, вступившими только в физическое ван-дер-ваальсовое взаимодействие*, определяемое суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов. Из рис. 13 следует, что *механизм и основное условие образования химической связи заключается в перекрывании (иногда добавляют –эффективном) электронных оболочек, приводящем к обмену электронов и их обобществлению* в пространстве между химически связанными элементами. Оно может быть выражено через степень обобществления электронов (СОЭ) и соответствующее уменьшение длины физической связи ($d_{\text{ф}}$) атомов при преобразовании ее в химическую ($d_{\text{х}}$); в результате при $d_{\text{х}} < d_{\text{ф}}$

$$\text{СОЭ} \neq 0. \quad (4)$$

К энергетическим характеристикам (ЭХ) относятся величины потенциалов ионизации (J_1) и сродства к электрону (F), имеющие размерность энергии в виде e^2/r . К силовым характеристикам (СХ) относят силы связи валентных электронов с ядром $\gamma_{орб}$, $\gamma_{орб}^{n+}$.

В 1916 г. американский химик Льюис предложил модель образования химической связи в соединениях типа H_2 , F_2 , CH_4 и т.д. за счет обобществления электронов (теория электронных пар). В 1927 г. Гайтлер и Лондон, используя квантово-механическое уравнение Шредингера, впервые произвели расчеты молекулярного водорода, оценивая изменения потенциальной энергии двух атомов водорода по мере их сближения.

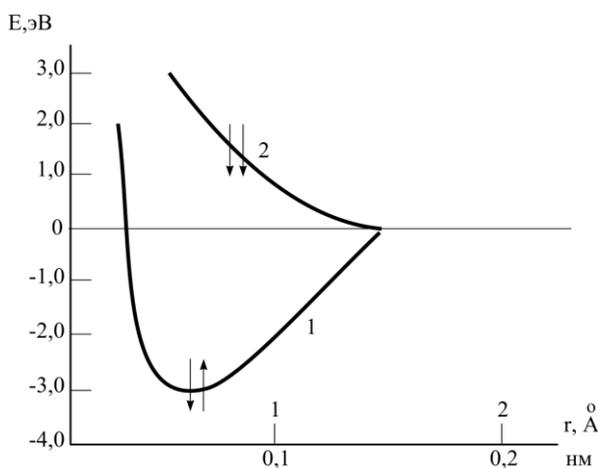


Рис. 14. Изменение потенциальной энергии системы двух атомов водорода:

- 1 – атомы водорода с разными спинами;
- 2 – атомы водорода с одинаково направленными спинами

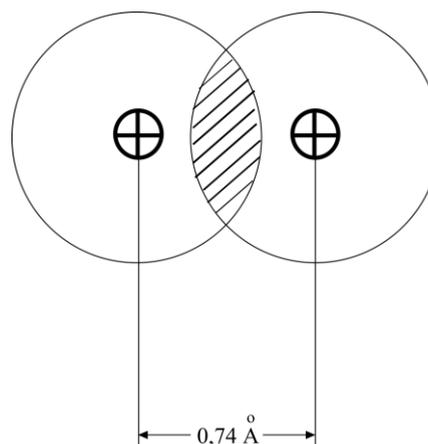


Рис. 15. Перекрытие электронных оболочек при образовании молекулы H_2

Кривая 1 (рис. 14) свидетельствует, что если атомы имеют электроны с одинаково направленными спинами, то потенциальная энергия системы из двух атомов водорода при их сближении, ввиду определяющего вклада электростатических сил отталкивания, довольно резко и монотонно увеличивается. В результате *перекрытие электронных оболочек* и образование химического соединения атомов *невозможно*. Если же атомы имеют электроны с противоположно направленными спинами, то характер изменения потенциальной энергии качественно другой (рис. 14, кривая 2) и происходит *перекрытие электронных оболочек* исходных атомов, сопровождающееся увеличением электронной плотности в пространстве между химически связанными атомами (приблизительно на 15-20 %) и уменьшением энергии. При сближении атомов водорода до некоторого расстояния потенциальная энергия системы уменьшается, а при дальнейшем сближении

начинает резко увеличиваться. По Гайтлеру и Лондону это расстояние должно быть равно $0,87 \text{ \AA}$. До него между атомами водорода преобладают силы притяжения, а после него начинают преобладать силы отталкивания. Именно в этой переходной области на расстоянии $0,87 \text{ \AA}$ между атомами водорода должно обеспечиваться эффективное энергетически наиболее выгодное перекрывание их электронных оболочек и образование химической связи с расчетной энергией $72,3$ ккал/моль. Полученные же экспериментальные характеристики связи Н-Н несколько отличались от расчетных, соответственно $0,74 \text{ \AA}$ и 104 ккал/моль. Кроме того, позднее было показано, что квантово-механические расчеты рассматривались не в приложении для молекулы H_2 , а лишь для молекулярного иона водорода H_2^+ , что не совсем корректно в рамках классического понимания понятий молекулы и ковалентной связи (электронных пар).

Завершая данный раздел, можем сказать, что *механизм* образования химической связи элементов тонкой структуры материала представляется как эффективное *перекрывание электронных оболочек* исходных атомов. Главным *следствием* подобного механизма является *возможность обмена* электронами между химически взаимодействующими и образование *обобществленных* (валентных) *электронов*. То есть *степень обобществления электронов* (СОЭ) химически связанных атомов никогда не равна нулю (СОЭ $\neq 0$). В результате образуется качественно новая система (химическая), представляющая собой совокупность не менее двух ядер или атомных остовов, связанных не просто электронами, а обобществленными электронами. Поэтому именно *степень обобществления электронов* может быть использована в качестве интегральной универсальной характеристики отличающей химическую связь от физической и одновременно раскрывающей единство и различие предельных типов химического взаимодействия.

3.1.3. О природе равновесия элементов в химической системе

Чтобы попытаться обоснованно разделить понятия «механизм» и «природа» химической связи и вскрыть их специфику, проанализируем накопленную и часто противоречивую информацию по данному вопросу.

Традиционно химическое взаимодействие и его природу рассматривают как электростатическое (кулоновское). При этом достаточно часто, особенно в приложении к характеристике механизма образования ковалентной связи, используется термин «обменное взаимодействие». В противоположность наиболее распространенному мнению об электростатической природе химической связи, сегодня особое значение придают именно

обмену ядер своими электронами. Причем еще в 1704 г. И. Ньютон высказал предположение, что «частицы притягиваются одна с другой некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении и производит на малых расстояниях ... химические действия» (в то время как классическое электростатическое взаимодействие может быть и дальнедействующим). По Лэнгмюру, существует определенное критическое расстояние, при котором «вступает в игру обменное взаимодействие и теряет смысл вандерваальсово взаимодействие». Академик В.Л. Легасов и А.Л. Бучаченко считают, что «вопрос о вкладе электростатических взаимодействий в химическую реакционную способность ... во многих случаях переоценивается, так как химические реакции частиц (даже заряженных) происходят на коротких расстояниях, где *главную роль играют обменные взаимодействия, а не дальнедействующие кулоновские*». В.И. Кузнецов в своей фундаментальной монографии «Эволюция представлений об основных законах химии» (М.: Наука, 1967. – 310 с.) отмечает, что кулоновское взаимодействие составляет лишь определенную (около 10%) часть химического ковалентного. В фундаментальной монографии В.И. Нефедова и В.И. Вовны «Электронная структура химических соединений» отмечается, что даже такое распространенное в химии понятие, как степень окисления *«связано с устаревшими электростатическими представлениями о характере химической связи...»*. Важнейшая роль обменных взаимодействий в образовании химической связи подчеркивалась еще Гайтлером и Лондоном на этапе вскрытия специфики ее механизма. Особо следует отметить мнение В.И. Кузнецова, практически поставившее равенство между химическим и обменным взаимодействием: «Химическое соединение – качественно определенное вещество, состоящее из одного или нескольких химических элементов, *атомы которых за счет обменного взаимодействия (химической связи) объединены в частицы – молекулы*». Или он же в упомянутой выше монографии, для раскрытия специфики природы понятия «химизм» приводит следующую формулировку: «Химическое взаимодействие – это *«обменное взаимодействие» в квантово-механической системе между атомными остовами и внешними валентными электронами, проявляющееся при достижении таких межатомных расстояний, при которых наступает перекрывание волновых функций*». При этом традиционно большинство авторов распространяют свои взгляды на механизм и природу химического взаимодействия, опираясь, прежде всего на пример ковалентной или, иногда, и ионной связи. А соответственно, их взгляд изначально не мог дать универсальное решение для всех типов химической

связи, с выделением наиболее важных и единых характеристик химического связывания. Попробуем совместить эти две крайние точки зрения.

По нашему мнению, эти две составляющие химического взаимодействия (электростатическая и обменная компоненты) можно представить взаимодополняющими друг друга в смысле вклада в природу равновесия ядерно-электронно-ядерной химической системы. Обменная составляющая (конечно же, являющаяся главным фундаментальным отличием природы этого взаимодействия от других видов взаимодействия) обеспечивает большую или меньшую степень межъядерного обменного взаимодействия (через степень обобществления валентных электронов) в структуре химического соединения. В свою очередь, электростатическая обеспечивает электронейтральность системы и соответствующий вклад в общую характеристику механизма и природы химического взаимодействия. Ответ на вопрос, какая же из этих двух составляющих является более специфической, определяющей фундаментальную химическую индивидуальность этого взаимодействия, в свете рассмотренного представляется очевидным. Конечно же, это обменная составляющая (и являющаяся химической по существу). И не случайно Д.Н. Льюис, открывший ковалентную связь и специфику ее электронной природы, назвал ее *чисто химической* связью. Ведь именно в этом типе связи наиболее наглядно выражена химическая индивидуальность, а ее существование опирается на сочетании равновесия электростатической и обменной компонент и определяющем вкладе обмена в обеспечении максимального приближения к равномерному обобществлению электронов при $COЭ = 50 \%$ между минимальным числом ядерных центров (2, 3, 4). Эта связь может быть «разбавлена», как мы понимаем теперь, ионной и металлической составляющими, обеспечивающими соответствующее изменение влияния кулоновской и обменной компонент химического взаимодействия. В свою очередь, сравнивая значимость обменной и электростатической компонент, необходимо помнить, что последняя является более универсальным взаимодействием. Она работает и на других (физических) уровнях организации вещественной материи. Кроме того, влияние кулоновской составляющей на специфику химического взаимодействия реально начинает проявляться в гетероядерных (а не в гомоядерных) химических соединениях, когда ввиду разной природы исходных атомов наряду с ковалентной «химической» составляющей (являющейся следствием обмена и обобществления электронов) появляется ионная («физическая») составляющая в явном виде. Причем в этом случае электростатическая составляющая «работает» в пределе на уровне отрицательно (анион) и положительно (катион) заряженных ядер (т.е. в системе яд-

ро(+)-(-)ядро), в большей или меньшей степени «разбавляя» уже ковалентную составляющую данного химического взаимодействия. В случае же гомоядерного, преимущественно ковалентного, взаимодействия (типа H_2) электростатическое взаимодействие «работает» уже на уровне взаимодействия в системе: ядро(+)-(-)обобществленные электроны(-)-(+ядро, обеспечивая электронейтральность частиц этого класса химических соединений в целом (т.е. на более общем уровне).

Наиболее простой и изученной моделью химического связывания является механизм образования молекулы H_2 (для которой имеется единственное достаточно корректное решение уравнения Шредингера, правда, применительно только для иона H_2^+). Более сложные многоядерные химические системы представляются слишком сложными для квантово-механических расчетов и сейчас. Поэтому именно на этом примере и рассмотрим результаты применения квантовой механики в оценке специфики химического взаимодействия. Немецкие ученые В. Гайтлер и Ф. Лондон в 1927 г. с позиций квантовой механики обосновали картину химического связывания атомов. Уравнение Шредингера связывает волновую функцию ψ с потенциальной энергией электрона и его полной энергией.

Для более глубокого понимания специфики природы и механизма химической связи можно попытаться использовать данные анализа интегралов перекрывания S (5), кулоновского Q (6) и обменного A (7). Первые два в аналитическом виде предложены Гайтлером и Лондоном, а обменный был вычислен позже. *Физический смысл* этих интегралов проанализирован в монографии И.С. Дмитриева, нас же интересует больше их *химический смысл*. Нам представляется, что изначальное квантово-механическое допущение, сделанное для вывода этих интегралов, заключающееся в том, что атомы в молекуле якобы сохраняют свою «индивидуальность» и межатомное *химическое* взаимодействие следует рассматривать как «возмущение», *не имеет химического смысла*, так как по существу постулирует отсутствие у молекулы нового фундаментального качества по сравнению с индивидуальным атомом. Поэтому мы попытаемся на качественном уровне раскрыть их химический смысл.

$$S = \int \Psi_a(i) \Psi_b(i) dV_i. \quad (5)$$

$$Q = -2 \int \frac{\Psi_{-1} \Psi_{-1}}{r_{1b}} dV_1 + \iint \frac{\Psi_{-1} \Psi_{-1} \Psi_{-2} \Psi_{-2}}{r_{12}} dV_1 dV_2. \quad (6)$$

$$A = -2S \int \frac{\Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(1)}}{r_{1b}} dV_1 + \iint \frac{\Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(1)} \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(2)}}{r_{12}} dV_1 dV_2. \quad (7)$$

В результате энергия молекулярного биядерного катиона H_2^+ определяется

$$E_{\pm} = 2E_{\text{H}} + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}, \quad (8)$$

где $2E_{\text{H}}$ – энергия двух изолированных атомов водорода, находящихся в основном состоянии; (+) и (–) означают соответственно симметрическое и антисимметрическое состояние атома гелия для молекулы водорода;

S – интеграл перекрывания орбиталей Ψ_a и Ψ_b , центрированных на разных атомах H_a и H_b ;

Q – кулоновский интеграл;

A – обменный интеграл.

Анализ интеграла перекрывания (5) и кулоновского интеграла (6) позволяет перейти к обменному интегралу (7). В настоящее время понятие обмена трактуется как «перераспределение электронной плотности, получаемое в нулевом приближении теории возмущений по межэлектронному взаимодействию вследствие учета перестановочной симметрии волновой функции молекулы». С другой стороны очевидно, что без обмена электронами как реальными материальными вещественными частицами между исходными индивидуальными атомами трудно представить возможность их обобществления и, следовательно, образование между ними химической связи. Обменная составляющая является зависимой (формула 7) от интеграла перекрывания (5). Кулоновская составляющая (6), хоть и является формально независимой, фактически в своем существе несет электростатическое взаимодействие между ядрами и не просто электронами, а обобществленными электронами. А так как свойства этих обобществленных электронов определяются уровнем перекрывания и затем особенностями обмена и степенью обобществления электронов (и далее, типом локализации – делокализации), то характер электростатического взаимодействия представляется функцией от перечисленных выше факторов. В результате иерархия причинно-следственной взаимосвязи (или «старшинство») приведенных выше интегралов может быть представлена в следующем порядке: S , A , Q . Первый (5) можно условно отнести к характеристике механизма, а второй (6) и третий (7) – к природе химической связи.

Говоря об обменном интеграле A , необходимо отметить существующую роль перекрывания орбиталей Ψ_a и Ψ_b атомов водорода, т.е. интеграл S . По И.С. Дмитриеву, «*Лишь существенное перекрывание атомных орбиталей обеспечивает большое и отрицательное значение обменного интеграла и связывающий характер основного (синглетного) состояния молекулы H_2 в методе Гайтлера и Лондона*». То есть это может служить основанием для отнесения понятия «перекрывание» к механизму образования химической связи, а понятие «обмена» через его «связывающий характер» и необходимость обязательного присутствия на весь период существования конкретного химического соединения – к природе равновесия химической системы. Причем, в некотором смысле, причину того, что гравитационное взаимодействие является только силой притяжения – связывания (а не отталкивания), можно связать с подобием ее природы равновесия с природой химического взаимодействия. Природа гравитационного взаимодействия тоже обменная, но оно осуществляется между частицами материи с помощью виртуальных частиц – гравитонов, не имеющих собственной массы (или мы не можем ее измерить) и является поэтому дальнедействующим взаимодействием. Интересно, что Р.З. Сагдеев, рассматривая специфику спиновой химии в приложении к многоспиновым координационным соединениям, подчеркивает особую роль *обменных взаимодействий* между электронными спинами центрального иона и лигандов. Вышесказанное свидетельствует об определенной универсальности термина «обменное взаимодействие», естественно, со своей спецификой по существу при осуществлении связи между элементами структуры материи соответствующего уровня организации.

В итоге, если перекрывание электронных оболочек исходных атомов обеспечивает возникновение принципиально новой системы (химической): ядро – обобществленные электроны – ядро, то обмен электронами обеспечивает равновесное взаимодействие ядер и специфику электростатического взаимодействия. В.И. Кузнецов в своей фундаментальной монографии прямо говорит: «Ведь нельзя сказать, что взаимодействие между ядром A , электронным облаком и ядром B имеет только электростатическую природу. В отличие от ионной (чисто ионной) связи (+ – , – прим. авторов) это взаимодействие является значительно более сложным (+ – + , т.е. характеризует взаимодействие в более сложной не менее чем в двух-ядерной химической системе, – прим. авторов). Кулоновское взаимодействие ядер и электронов (которое можно было бы рассматривать как взаимодействие точечных зарядов или дискретных частиц) составляет только часть его, как правило, менее 10 %.

В остальном же сущность этого взаимодействия сводится к проявлению волновых свойств электронов, которые отображаются обменным интегралом и интегралом перекрытия» (Кузнецов В.И. Эволюция представлений об основных законах химии. М.: Наука, 1967, 310 с.). В результате логично, что обменная компонента химической связи определяется волновыми свойствами обобществленных электронов, а кулоновская в свою очередь определяется величиной электростатического взаимодействия в системе: ядро – обобществленные электроны – ядро. Причем с ростом обменной (а следовательно, и волновой) компоненты химической связи (и соответствующим уменьшением кулоновской) происходит постепенное преобразование атомных остовов (ядер) из катионов и анионов, в «электронейтральные» химические элементы (при равенстве этих компонент и $COЭ = 50\%$) и далее превращение подавляющего их числа в катионы (кавычки в слове «электронейтральные» говорят об условности этого термина, так как в реальной химической системе с преобладанием одной из трех компонент связи изначально любой элемент их структуры, в виде ядра или атомного остова, имеет отрицательный заряд, который может быть изменен при соответствующей локализации на нем электронной плотности обобществленных электронов). В последнем случае обмен электронами и их волновые свойства настолько велики, что суммарный отрицательный электрический заряд «электронного газа», находящегося в межъядерном пространстве, полностью уравнивает суммарный положительный заряд катионных центров структуры химического соединения. «Электронейтральность» химического элемента присуща ковалентной связи, которая реализуется между минимальным или конечным числом химических элементов (двумя, типа F_2 и больше), когда обменная и кулоновская компоненты приблизительно равны. Степень обобществления электронов ($\approx 50\%$) обеспечивает ей настолько равную принадлежность этих электронов химически связанным атомам, что выделить атомный остов (ядро) с зарядом (+) и обобществленное электронное облако с зарядом (–) не представляется возможным. Такой подход к химической системе: ядро – обобществленные электроны – ядро, позволяет в упрощенном виде понять ее квантово-механический смысл, в которой обобществленные электроны определяют квантово-волновую, а ядра (атомные остовы) – механическую компоненты.

Интересно, что длина химической связи атомов водорода ($d_x = 0,74 \text{ \AA}$) приблизительно в три раза меньше длины их физической связи d_ϕ , определенной как сумма двух ван-дер-ваальсовых радиусов атома водорода ($d_\phi = 1,1 + 1,1 = 2,2 \text{ \AA}$).

То есть перекрывание электронных оболочек и образование обобществленных электронов в процессе возникновения химической связи сопровождается довольно значительным увеличением электронной плотности в межъядерном пространстве химически связанных атомов и уменьшением их суммарного объема. Это приводит к значительной перестройке исходных атомов, укорачиванию и энергетическому упрочнению формирующихся связей и, как следствие, к фактическому «превращению» атомов в ядра (или атомные остовы), связанные обобществленными электронами. Современные воззрения на строение химического вещества представляют ее как «непрерывное зарядовое распределение (пространственное распределение электронной плотности (r)), в которое вкраплены атомные ядра».

Другими словами, по Дмитриеву, *«понятие обмена отражает такие важные для понимания природы химической связи явления, как коллективизация (обобществление) электронов и перестройку электронных оболочек взаимодействующих атомов»*. Как писал Гайтлер в 1963 г., *«именно обмен играет в этой проблеме решающую роль»*, что позволило открыть *«второй способ взаимодействия атомов»*. Данные выводы не противоречат классическим химическим моделям и взглядам, подтверждая их правильность и фундаментальность. Можно также утверждать, что *обменное взаимодействие* является более универсальным типом взаимодействия, чем считают его обычно (это не только обмен электронами при химическом взаимодействии). Он осуществляется также через виртуальные частицы – переносчики, которые обычно классифицируются на четыре разновидности по их типу в приложении к основным типам физического взаимодействия. Например, с позиций квантово-механического подхода, при гравитационном взаимодействии в обмене участвуют лишь виртуальные частицы – гравитоны. Таким же образом современное осмысление природы поля (в том числе электромагнитного) с позиций квантовой теории (заставляющей искать черты прерывного в непрерывном) показывает возможность рассмотрения механизма взаимодействия между заряженными частицами через обмен квантовыми частицами-посредниками.

Обобществленные электроны возникают в результате перекрывания электронных оболочек не менее двух атомов независимо от механизма их возникновения («классический» обменный, донорно-акцепторный и т.д.) и обеспечивают возникновение химической связи между исходными атомами.

В результате можно сделать вывод, что в целом единство природы различных химических связей основывается на обмене и обобществлении электронов в процессе перекрывания электронных оболочек атомов, обеспечивающем возникновение энергетически выгодной и электростатически

уравновешенной химической системы, состоящей из не менее двух ядер (атомных остовов) и обобществленных электронов. Новизна, внесенная квантовой механикой в объяснение природы химической связи, по сравнению с классикой (электростатическое взаимодействие) заключается в способе описания движения частиц (обменный интеграл) и в учете особого вида «несиловых» взаимодействий (по выражению В.А. Фока), выраженных принципом антисимметрии Паули. Ведь если вдуматься, то именно это взаимодействие электронов с противоположными спинами и обеспечивает возникновение их нового вещественного качества – *обобществленных электронов* (наверняка с комплексом свойств, типа массовых, волновых и т.д., отличных от индивидуальных электронов), в виде химической связи. И даже энергетический выигрыш при химическом связывании индивидуальных атомов можно отнести к взаимодействию исходных электронов, так как это межуровневое превращение не сопровождается изменением структуры ядра. По существу интеграл перекрывания является основной интегральной характеристикой, раскрывающей суть такой фундаментальной химической характеристики как СОЭ, В результате на его основе (по С.С. Бацанову) возможна количественная оценка вклада основных компонент химической связи (ионности и т.д) как в гомо-, так и гетероядерное химическое взаимодействие и переходов от предельно ионного типа связи к предельно металлическому (табл. 6).

Таблица 6

**Интегралы перекрывания (S) гомо- и гетеросвязей атомов
некоторых элементов по И.Г. Новикову**

Гомосвязь в молекулах	$S_{\sigma(s)}$	$S_{\sigma(p)}$	$S_{\pi(p)}$	Гетеросвязь в молекулах	S_{σ}
H . . . H ⁺	0,590	-	-	Li – F	0,061
H – H	0,750	-	-	Na – F	0,026
Li – Li	0,583	0,225	0,411	K – F	0
Be – Be	0,583	0,225	0,411	Rb – F	0
B – B	0,459	0,317	0,300	Cs – F	0
C – C	0,343	0,329	0,195	Li – H	0,474
N – N	0,237	0,287	0,119	Na – H	0,395
O – O	0,155	0,220	0,070	K – H	0,262
F – F	0,106	0,166	0,044	Rb – H	0,213
Na – Na	0,607	0,227	0,452	Cs – H	0,180
Si – Si	0,375	0,385	0,222	H – F	0,297
P – P	0,313	0,363	0,160	H – Cl	0,452
S – S	0,250	0,336	0,117	H – Br	0,466
Cl – Cl	0,207	0,282	0,097	H – I	0,441

Из данных табл. 6 очевидно, что в гомоядерных связях максимальные значения интеграла перекрытия $S_{\sigma(s)}$ характерны для преимущественно металлических веществ (типа $\text{Na} - \text{Na}$), а минимальные для преимущественно ковалентных (типа $\text{F} - \text{F}$). В свою очередь, для гетеросвязей для предельно ионных связей S_{σ} стремится к нулю ($\text{Cs} - \text{F}$), а для молекулярных (типа $\text{H} - \text{Br}$) он максимален. В результате, в общем виде, металличность увеличивает, ионность уменьшает величину интеграла перекрытия, а ковалентность характеризуется промежуточными его значениями.

В итоге модель химической связи, предложенная химиком Льюисом, была в целом подтверждена. А так называемый *физический взгляд* на специфику химической связи позволил лишь несколько детализировать ее особенности, не изменяя предложенного химиками фундаментального существа. И это обычная вспомогательная, а не господствующая или определяющая роль квантовой механики, как пытаются ее иногда представить в теории химического строения вещества и в химии в целом, должна пониматься физиками и особенно химиками в плане сохранения и развития индивидуальности этой науки. Это особенно четко начинаешь понимать в настоящее время, когда все больше выясняются трудности и ограниченность применения квантово – механических подходов в реальных материальных объектах.

Это подтверждает известное мнение П.М. Зоркого, что факты, закономерности, проблемы современной химии «не могут быть сведены к каким-либо физическим фактам и законам и не могут быть выведены как следствия последних». В то же время нельзя отрицать, что совокупность современных расчетно-теоретических и экспериментальных методов (квантовомеханические расчеты *ab initio*, фото-, рентгеноэлектронный, рентгеновской спектроскопии, включая прецизионный рентгеноструктурный анализ) позволяет получать достаточно надежную информацию о функции континуального распределения электронной плотности $\rho(r)$ конкретных (обычно молекулярных с ограниченным числом ядер) химических соединений. Однако, несмотря на то, что в результате был обозначен еще один новый критерий химической связи (характер континуального распределения в межъядерном пространстве электронной плотности), корректные выводы, согласующиеся с классической теорией химического строения, получаются далеко не всегда. Трудности возникают для некоторых не плоских молекул, при интерпретации линий связей атомов молекул прилегающих к друг другу, при исследовании ионной и металлической связи. И самое главное, по Зоркому, эти подходы «не позволяют сделать однозначные выводы о химической связи, в полной мере согласующиеся с эмпири-

ческим материалом химии». Таким образом, требуется полный анализ круга рассматриваемых вопросов и многократного расчета функции $\rho(r)$ как равновесных, так и неравновесных конфигураций. «В настоящее время проведение таких исследований не представляется возможным». Будем надеяться, что в будущем эти проблемы будут решены, причем при обязательном учете фундаментальной специфики химического взаимодействия в отличие от физического. Только в этом случае можно ждать принципиально новых результатов от применения данных подходов.

В результате, *специфика природы химического взаимодействия* (т.е. фундаментальное отличие от любого физического) заключается прежде всего в *обменном взаимодействии ядер или атомных остовов*, через обобществленные электроны. Согласно мнению Гайтлера, «именно обмен играет в этой проблеме решающую роль», «обеспечивает ... связывающий характер основного (синглетного) состояния молекулы...». Следствием обменной компоненты природы химической связи является *электростатическая компонента*, обеспечивающая электронейтральность и равновесие вновь образовавшейся химической системы: ядро – обобществленные электроны – ядро, в которой именно обменная компонента (через суммарный отрицательный заряд обобществленных электронов) обеспечивает компенсацию положительного заряда ядер. В результате *специфика природы равновесного взаимодействия элементов химической системы определяется прежде всего особенностями обменного взаимодействия* и далее *связывающего электростатического*. Лишь при возникновении обменного взаимодействия электронейтральных атомов (вследствие перекрывания их электронных оболочек и обобществления электронов) возможно превращение их в положительно заряженные ядерные центры химической структуры и *появление связывающего электростатического взаимодействия*. При исчезновении обменного взаимодействия нарушаются условия и для существования связывающего электростатического взаимодействия в химической системе, и она разрушается.

В итоге логично представлять природу химического взаимодействия не просто как электростатическую или обменную, а как смешанную обменно-электростатическую, в которой именно обменная компонента отражает химическую специфику, фундаментальную индивидуальность и отличия химической связи от физической. В результате именно специфика и уровень (или интенсивность) обмена обобществленных электронов в межъядерном пространстве конкретного химического соединения будет определять характер межъядерного распределения этих электронов, в том числе, степень их обобществления и специфику локализации – делокали-

зации в целом, включая степень ковалентности, ионности и металличности соответствующей химической связи.

3.1.4. Химический элемент

Необходимость современного понимания и однозначной трактовки понятия «*химический элемент*» крайне важны для раскрытия существа и особенностей структурной организации химического соединения.

В самом конце XVIII в. французский ученый Лавуазье смог наполнить гипотетическое понятие элемента Аристотеля новым содержанием. Под элементом стали понимать *последний предел делимости вещества* с использованием химических методов. В 1787 г. Лавуазье и др. предложена новая химическая номенклатура, где в наименовании сложных тел необходимо было учитывать названия элементов. С тех пор элементами стали называть вещества, которые не могли быть разделены на части химическим анализом, например, металлы, фосфор, серу, кислород и водород. (фактически тогда под элементом понималось гомоатомное химическое вещество, т.е. фактически гомоядерное химическое соединение, а не атом, – прим. авторов). Соединениями же считались все вещества, состоящие из двух и более различных элементов (т.е. только гетероядерные химические соединения, – прим. авторов). Однако уже Д.И. Менделеев считал необходимым различать понятия «химический элемент» и «простое вещество». А.М. Бутлеров для отличия индивидуального атома и химически связанного к последнему применял термин «химический атом», рассматривая его как элемент химической структуры. К сожалению, это понимание элемента как «простого» одноэлементного химического соединения сохранилось в науке до сих пор. Это приводит в химии не только к терминологической путанице (ведь строго говоря, использование этого термина даже в названии Периодической системы элементов является несколько натянутым, так как речь в ней идет прежде всего об атомах и их характеристиках) и к сохранению устаревшей классификации веществ, разделяющей их на простые вещества (химические элементы) и химические соединения, но и к искажению понимания существа главного фундаментального понятия химии – химического соединения.

В свою очередь, понимание химического элемента как совокупности (или вида) атомов с одинаковым зарядом ядра (или определенной величиной положительного заряда ядра) является также достаточно абстрактным, не конкретным («обобщающим») и явно не отвечающим современным воззрениям на структуру химического соединения. Во-первых, непонятно, что

такое совокупность, а во-вторых, согласно идее А.М. Бутлерова, атом, вступая в химическое взаимодействие, изменяет свою структуру.

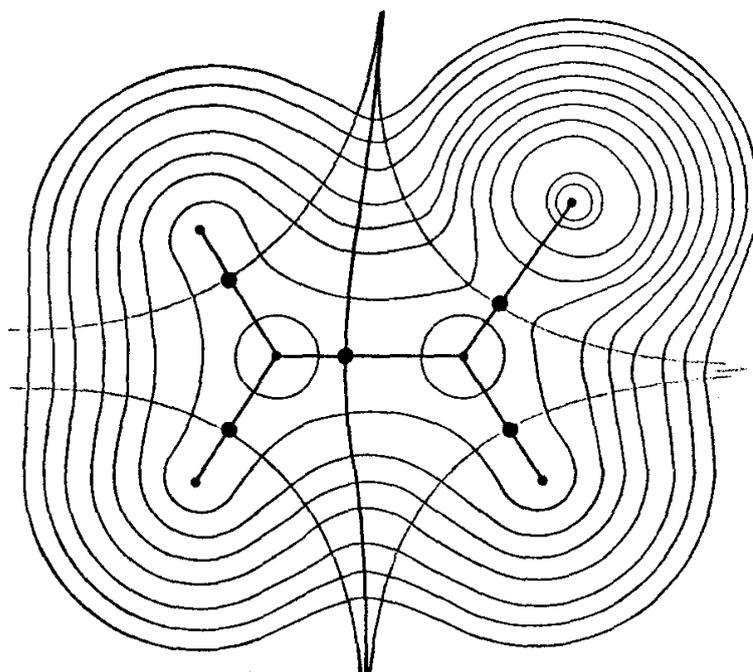
Совокупность современных расчетно-теоретических и экспериментальных методов (квантово-механические расчеты и совокупность рентгеноструктурных методов) позволяет получать данные о характере межъядерного континуального распределения электронной плотности $\rho(r)$ в ряде (обычно молекулярных с ограниченным числом ядер) химических соединений. Сечение этой функции напоминает карту гористой местности (рис.16, 17. П.М. Зоркий, Критический взгляд на основные понятия химии // Российский хим. Журнал. 1996. Т. 40, №3, с.5-25). Каждая из замкнутых изолиний соответствует определенному уровню электронной плотности.

Максимумы функции $\rho(r)$ приблизительно совпадают с положением ядерных структурных центров. Важно и положение так называемых седловых точек. Для получения из этих сечений данных по характеристике взаимодействия атомов чаще всего используют так называемую *деформационную электронную плотность* $\delta\rho(r)$ и градиентный анализ по Бейдеру. Функция $\delta\rho(r)$ определяется как разность $(\rho - \rho_0)$ наблюдаемого распределения электронной плотности и плотности сферически симметричных не взаимодействующих атомов. То есть $\delta\rho(r)$ представляет собой перераспределение электронной плотности прежде всего в результате химического связывания атомов. Функции ρ_0 различных элементов структуры получают путем квантовохимических расчетов изолированных атомов.

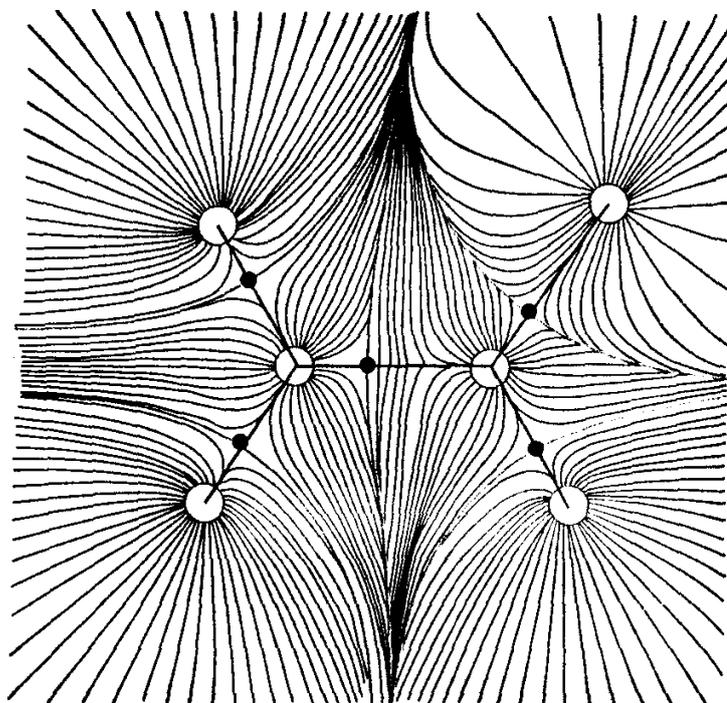
С помощью градиентного анализа, по Бейдеру, через *градиентные траектории*, заканчивающиеся в седловых точках, определяются *линии связи* соответствующие валентным штрихам в классических структурных химических формулах. Таким образом, удастся связать классические представления о ковалентных химических связях с современными данными по расчетному распределению электронной плотности между элементами химической структуры. Еще один интересный результат градиентного анализа заключается, по Зоркому, в том, что «молекула оказалась разделенной поверхностями нулевого потока на области, каждая из которых содержит одно атомное ядро; эти области, согласно концепции Бейдера, как раз и представляют собой химически взаимодействующие атомы». Причем наглядно демонстрируется факт, что в свете современных воззрений на структуру химических соединений (как веществ, образованных посредством химического связывания исходных атомов, которое «приводит к образованию обобществленного континуального распределения электронной плотности $\rho(r)$ » в межъядерном пространстве) в химических соединениях атомов в изолированном (индивидуальном) виде не существует.

Тот же вывод следует и из карт распределения электронной плотности в кварце или в кристалле кремния, приведенных на рис. 18 и 19, при-

чем очевидна направленность и локализация связи (электронной плотности обобществленных электронов) на линии осей, соединяющие преимущественно ковалентные углерод-углеродные или кремний - кислородные связи.



а)



б)

Рис. 16. Распределение электронной плотности в молекуле $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ а – замкнутые изолинии соответствуют уровням функции $\rho(r)$; б – градиентные траектории. На обоих рисунках дополнительно показаны линии связи, седловые точки (крупные черные точки) и поверхности нулевого потока

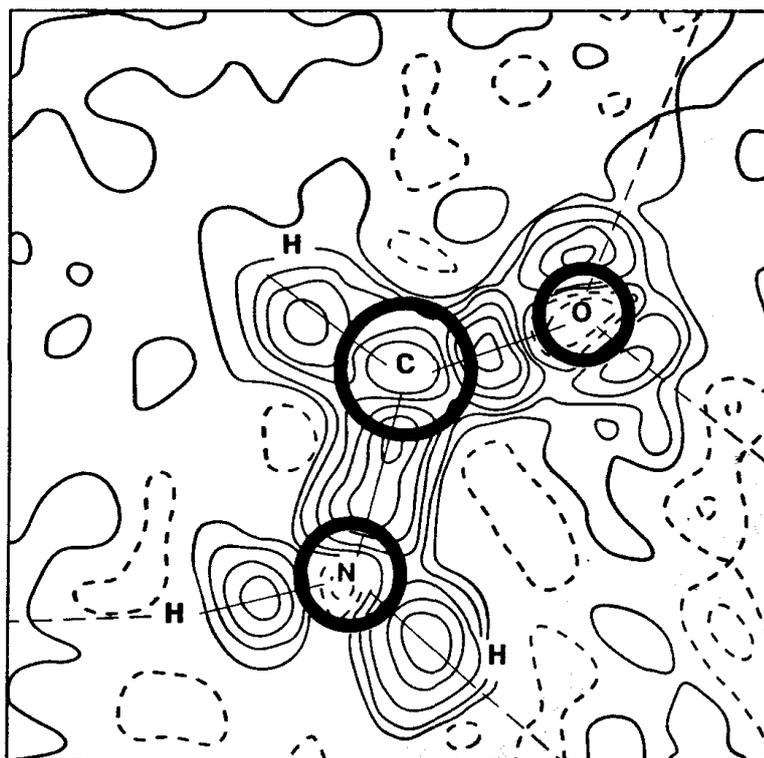


Рис. 17. Сечение деформационной электронной плотности, проходящее через среднюю плоскость молекулы в кристалле формамида $\text{NH}_2 - \text{CHO}$

И, следовательно, *химические соединения не могут* (как часто говорят) *состоять из индивидуальных атомов*. Они состоят из не менее двух элементов и можно добавить – химических, в виде атомных остовов или ядер. В силу их индивидуальности, определяемой характером непрерывного распределения обобществленной электронной плотности между не менее чем двумя ядерными центрами или типом химического связывания и единства его природы, эти элементы являются присущими прежде всего химическому уровню организации вещества. То есть *понятия «атом» и «химический элемент» не тождественны*. Ведь логично, что элемент структуры химического вещества это не то из чего он образуется (т.е. непосредственно атом), а то, что составляет «статическую» часть этой структуры (т.е. остаток атома, в виде ядра или атомного остова), связанного обобществленными (валентными) электронами (т.е. химической связью, составляющую «динамическую» часть химической структуры). Под атомным остовом будем понимать атомное ядро или ядро и ту часть орбиталей и электронов, которые не принимают участия в образовании химических связей. Например, химический элемент структуры молекулы типа H_2 представляется не атомным остовом, а атомным ядром.

Поэтому для удобства и краткости в дальнейшем для характеристики элемента, входящего в конкретную химическую структуру будем пользоваться понятием ядро (например гомоядерное или гетероядерное химическое соединение).

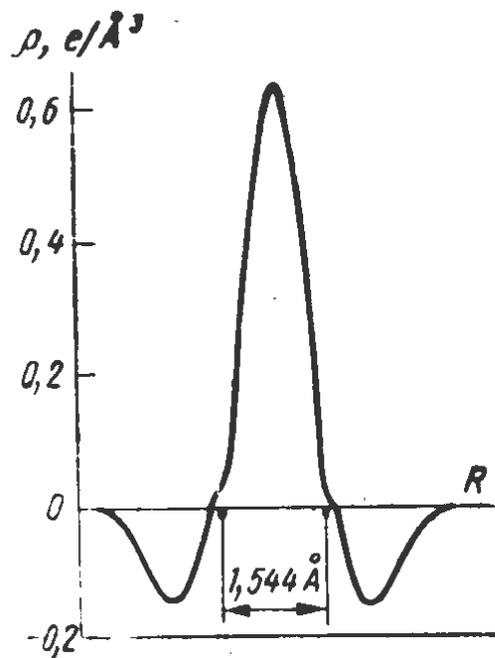
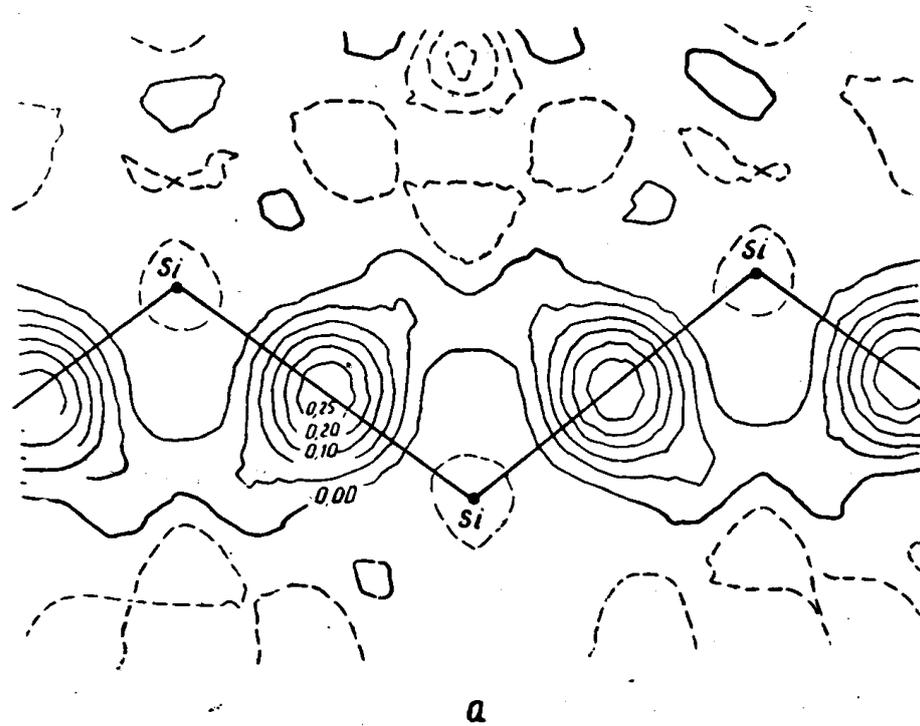


Рис.18. Сечение ДЭП в кристалле кремния (а); избыточная плотность валентных электронов вдоль направления связи С-С в кристалле алмаза (б)

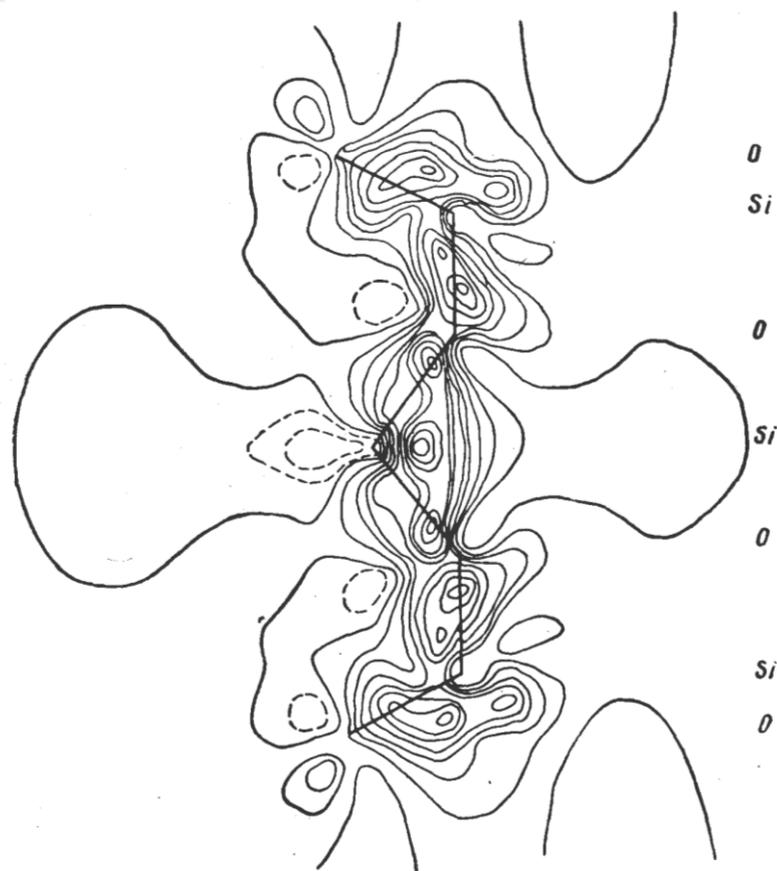


Рис. 19. Распределение электронной плотности (ДЭП) вдоль макромолекулярной цепочки связи Si-O-Si для кварца (α - SiO_2)

Естественно, что в зависимости от типа связи между химическими структурными элементами они могут представлять собой: «электронейтральные» ядра или атомные остовы, положительный заряд которых пространственно равномерно нейтрализован обобществленными электронами, локализованными в межъядерном пространстве (ковалентная связь); одновременное сочетание ядер (атомных остовов) с отрицательным (анион) и положительным (катион) зарядом (ионная связь); ядра (атомные остовы) с положительным зарядом (катионы) и т.д. В двух последних случаях обобществленные электроны пространственно неравномерно нейтрализуют заряд ядер, что характеризуется локализацией первых на более электроотрицательном химическом элементе или, наоборот, стремлением к полной делокализации валентных электронов. В результате, несмотря на общее электростатическое равновесие этих ядерно-электроноядерных систем, в двух последних вариантах химические элементы (атомные остовы), вследствие пространственно неравномерного распределения электронной плотности (локализации и делокализации), приобретают соответствующий заряд, превращаясь в соответствующие ионы.

Таким образом *понятие «химический элемент»* в данной работе определяется как *элемент химической структуры или химического соединения в целом* в виде частиц, перечисленных выше и связанных соответствующими типами связи.

В результате предлагается следующая формулировка химического элемента: *Химический элемент – это «статическая» электроположительная часть структуры химического соединения в виде атомного остова или ядра, связанная обобществленными (валентными) электронами. Другими словами химический элемент – это часть структуры химического вещества в виде атомного остова или ядра.*

3.1.5. Общая характеристика критериев отнесения связей к химическим

Обычно к критериям (меры оценки) химического взаимодействия атомов относят появление частиц с качественно новыми свойствами, которые отсутствовали у исходных частиц и значения энергии их образования. Химическое взаимодействие приводит к образованию новых веществ с молекулярной (ковалентной) или немолекулярной (ионной, металлической или смешанной) структурой, устойчивых в нормальных условиях (обычной температуре и давлении). «Физическое взаимодействие (по мнению авторов Г.А. Крестова и Б.Д. Березина) не приводит к возникновению новых свойств в системе»... «и характеризуется энергиями образования ниже 20-40 кДж/моль (слабые водородные связи, диполь-дипольное взаимодействие, силы Ван-дер-Ваальса)» (Г.А. Крестов и Б.Д. Березин, Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1986, 104 с.). Кроме того, нижний предел энергетической характеристики химического взаимодействия разными авторами оценивается по-разному и в достаточно широких пределах. Ю.А. Клячко, давая определение химии как науки «о веществах и их взаимодействиях, обусловленных процессами с участием внешних электронных оболочек атомных и молекулярных частиц и связанных с энергетическими эффектами порядка 10-1000 кДж/моль», определяет нижний предел энергетической химической связи в 10 кДж/моль. Ряд авторов границей между химическим и физическим взаимодействием определили водородную связь, в выбор верхнего предела энергии физического взаимодействия они определили в 40 кДж/моль. Это объясняется якобы тем, что при энергии ~41 кДж/моль процесс уже относится к химическому, так как происходит образование химических связей в процессе конденсации водяного пара в жидкость. Хотя давно известно и очевидно, что химическая индивидуальность таких молекулярных веществ, как H₂O при переходе от газообразно-

го к жидкому и далее к твердому агрегатному состоянию не изменяется. Однако реакционная способность H_2O при этих переходах меняется, что связано с изменением уровня межмолекулярного взаимодействия. Анализ специфики водородной связи свидетельствует, что по совокупности признаков отсутствия эффективного перекрывания электронных оболочек (и обобществления электронов), энергии (до 50 кДж/моль) и ее длине (обычно в интервале 0,24-0,32 нм) в подавляющем числе случаев она является более физическим, нежели химическим типом связи, лежащим на границе с химическим. За исключением случая, когда химические признаки в водородной связи начинают преобладать, например, в соединении $(\text{FHF})^-$, характеризуемом энергией связи 113 кДж/моль и длиной 0,11 нм. Поэтому более точно, по нашему мнению, нижняя энергетическая граница образования химической связи приведена в работе А.В. Немухина (Российский химический журнал, 1996), анализирующей механизм образования кластеров: при ΔE больше 60 кДж/моль и $r(\text{Re})$ (длине связи) меньше 2 Å появляются признаки химической связи в молекуле, а при ΔE меньше 60 кДж/моль и $r(\text{Re})$ больше 2 Å – признаки молекулярного комплекса. То есть химические связи более прочны по сравнению с физическими вандерваальсовыми и водородными (усредненная условная граница 40-60 кДж/моль). Кроме того, П. Хобзи и Р. Заградник приводят и другое отличие: при образовании молекул с химическими (ковалентными) связями орбитали подсистем перекрываются, при формировании же комплексов перекрывания считаются пренебрежительно малыми. В химическом энциклопедическом словаре (1983) к главным отличительным чертам химической связи относят: 1 – понижение полной энергии химической системы по сравнению с системой из изолированных атомов и 2 – существенное перераспределение электронной плотности в области химической связи. При этом отмечается, что «последняя особенность наиболее точно отделяет химическую связь от межмолекулярных взаимодействий, тогда как энергетический критерий является менее определенным».

Еще одной характеристикой, позволяющей облегчить разделение химического и физического взаимодействий, является длина связи. Анализ данных по длинам связей, приведенных в разных источниках, позволяет сделать вывод о *короткодействии химических связей по сравнению с физическими (вандерваальсовыми)* или, естественно, их *дальнодействии* по сравнению с внутриатомным физическим взаимодействием. В среднем для преимущественно ковалентных длина колеблется в интервале 0,1-0,2 нм (конечно, как исключение есть и несколько большие и меньшие значения). Но, конечно, *главным критерием* (определяющим величину интервала

энергетики и длины химической связи), *отличающим химическое взаимодействие атомов от физического, является специфика механизма образования химической связи: эффективное перекрывание их электронных оболочек, приводящее к специфике ее природы через обмен и обобществление электронов.* А это в итоге обеспечивает образование качественно нового, по сравнению с атомом, уровня организации вещественной материи – химического соединения, в виде системы: ядро-обобществленные электроны-ядро. Таким образом, перекрывание электронных оболочек, обмен и обобществление электронов в разных типах химического связывания протекает в разной степени (определяя характер распределения электронной плотности), являясь по признанию большинства ученых основным необходимым условием возникновения любого типа химической связи.

Разница в механизме и в природе химического и физических типов взаимодействия (связей) приводит к их отличиям по величине энергии связи и расстоянию между элементами, которые они связывают. Эти данные приведены на рис. 20.

Отметим, несмотря на то, что сложно провести резкую (точную) границу между основными типами связей, однако уже сейчас существуют достаточно четкие количественные критерии для отличия химических и физических типов взаимодействия. Утверждение о возможности разделения (определения граничной области) основывается прежде всего на основании различий в механизме, природе, длине и энергии химических и физических связей, рассмотренных выше. Обобщая основные критерии и признаки, отличающие химическую связь от физических связей внутриатомного («микрофизического» уровня организации вещества) и межмолекулярного, выделим следующее:

- особенность *механизма* образования химической связи, обусловленного наличием эффективного межатомного перекрывания электронных оболочек, приводящего к специфике ее *природы* – обменное взаимодействие и обобществление электронов в межъядерном пространстве не менее двух ядер (атомных остовов), сопровождающегося снижением полной энергии вновь образованной электростатически уравновешенной системы;

- короткодействие химических связей (обычно в интервале от 1 до 2 Å или 0,1-0,2 нм) по сравнению с межмолекулярным (и дальное действие по сравнению с внутриатомным и внутриядерным);

- повышенные энергии химических связей (от приблизительно 50 до порядка 1250 кДж/моль, т.е. максимально на более чем 2 порядка превышающие энергию межмолекулярных взаимодействий) или соответственно пониженные по сравнению с физическим ядерным.

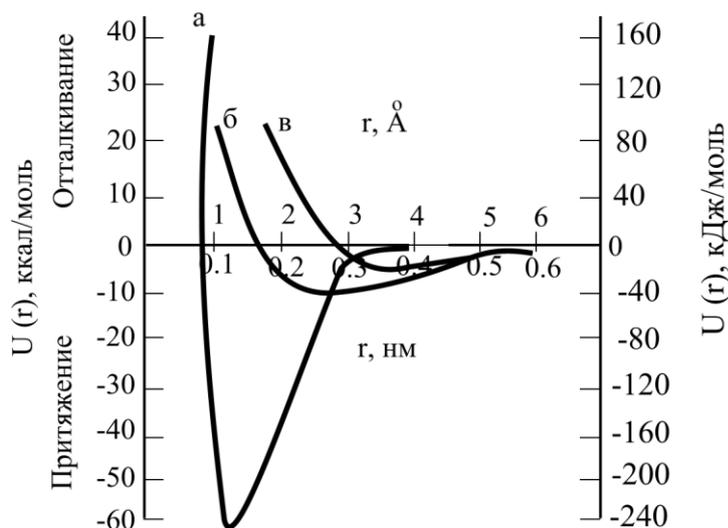


Рис. 20. Кривые потенциальной энергии межъядерных (химических) и межмолекулярных (физических) взаимодействий: а – ковалентная химическая связь; б – водородная связь; в – ван-дер-ваальсовая связь

Для ответа на вопрос о различии и единстве химических связей рассмотрим наиболее характерные типы химических связей, их особенности, свойства и теории, описывающие эти связи. Обычно различают три основных типа химических связей: *ионную, ковалентную и металлическую.*

3.2. Теории и модели основных типов химической связи

Коротко напомним о существовании и возможностях основных общепринятых сегодня теорий, описывающих специфику различных типов химического связывания.

3.2.1. Ковалентная связь

Главной отличительной особенностью учения о ковалентной связи является (Льюис, 1916 г.) образование общей электронной пары между химически связанными атомами, т.е. обобществление валентных электронов. То есть каждая из ковалентных связей образуется парой обобществленных электронов. В идеале 100 % ковалентная связь осуществляется в результате равномерного обобществления электронов между атомами (степень обобществления электронов 50 %) и их соответствующего превращения в атомные остовы или ядра. Решение Гайтлера и Лондона подтвердило, что «валентная связь создается перекрыванием атомных электронных облаков, что действительно два электрона обобществляются в валентную связь». В качестве примера такой связи можно привести гомоядерную связь $F \div F$.

Ковалентную связь между одинаковыми атомными остовами или ядрами (например, H_2 , O_2) называют иногда также атомной, гомоатомной или гомеоплярной. Современный взгляд на природу химической связи и ее преобразующее воздействие на строение исходных атомов позволяет утверждать, что наиболее точными, видимо, является термин «*гомоядерные связи*». Ведь с рамках парадигмы многоуровневой организации вещества и материи в целом взаимодействие атомов Ван-Флека в воображаемом процессе образования ковалентной химической связи представляет собой акт рождения-смерти: соединившись друг с другом, атомы C (*tetetete*, V_4) и $H(s, V_1)$ «умирают», рождая качественно новую структуру (химическую) – двухядерный фрагмент (*tetete*, V_3) $C-H$, состоящий из связи $C-H$ и ненасыщенных валентностей (электронов в смешанном спиновом состоянии), унаследованных данным фрагментом от атома C (*tetetete*, V_4). Именно поэтому *некорректно* дальнейшее применение термина «атом», когда он вошел в состав химического соединения, так как после его химического связывания и соответствующего превращения в элемент химической структуры в виде атомного остова или ядра, он как индивидуальность перестает существовать. Химические соединения или молекулы на их основе обычно называют неполярными, гомеоплярными или, что более точно, *гомосоединениями*. Электрический момент диполя в этих соединениях равен нулю.

Примером распределения электронной плотности между элементами химической структуры материала, построенного на основе гомосоединения, может служить электронно-ядерная структура кристалла кремния (рис. 18), молекулы водорода (рис. 21) и алмаза (рис. 22).

Ковалентная связь между разными атомными остовами или ядрами (например HF) также осуществляется обобществленной электронной парой, которая, однако, смещается в сторону более электроотрицательного атома (появляется вклад ионной составляющей). Причем при $S_{и} > S_{к}$ чем больше ионность, тем меньше степень обобществления электронов. Несмотря на это смещение, электронная пара продолжает быть обобществленной, т.е. коллективной собственностью обоих химически взаимодействующих ядер. Такая ковалентная связь обычно называется *полярной*, а точнее *гетероядерной*, которой ввиду ее гетеросостава всегда присуща полярность (ионность). Электрический момент диполя в них меньше 1. Таким образом, гетероядерная полярная связь не является особым типом химической связи, а представляет собой смешанный ионно-ковалентный вариант преимущественно ковалентной связи. Соединения и молекулы на ее основе следует называть *гетероядерными соединениями* или просто *гетеросоединениями*.

Примером распределения электронной плотности между элементами химической структуры материала, построенного на основе гетеросоединений, может служить электронно-ядерная структура в кристалле формамида (рис.16) и кварца: α - SiO_2 (рис.19).

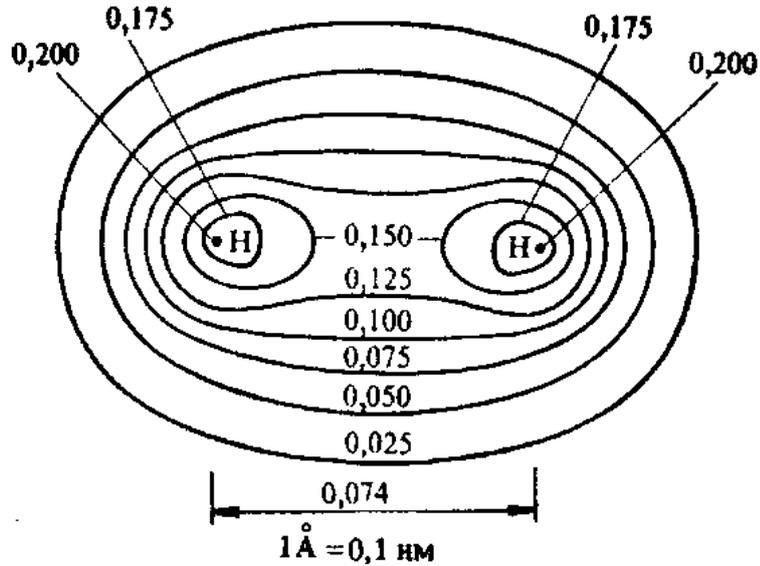


Рис. 21. Карта распределения электронной плотности молекулы водорода

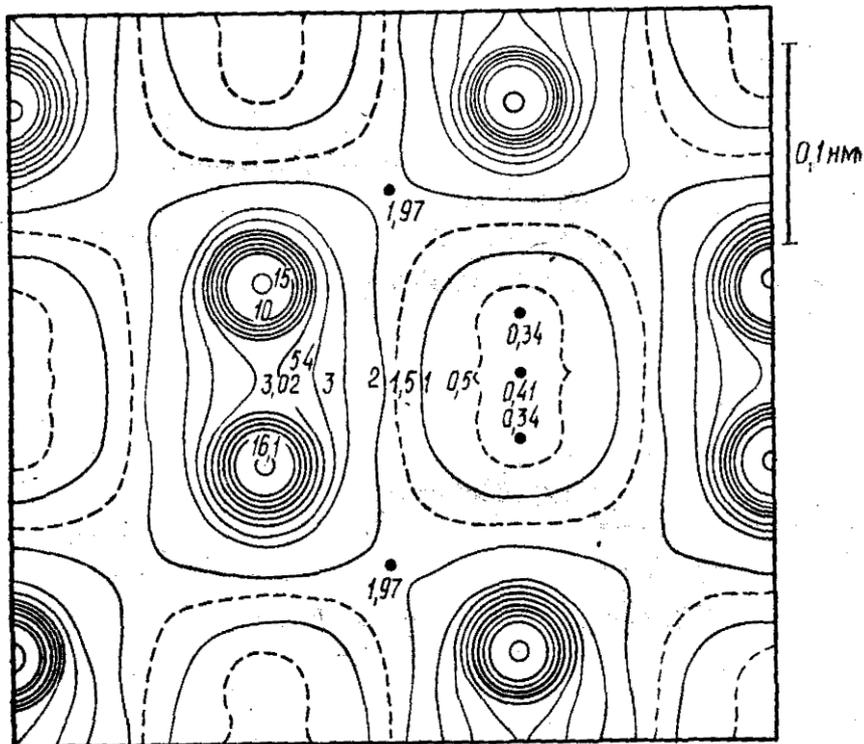


Рис. 22. Диаграмма электронной плотности между ядрами алмаза

Наибольшее распространение и применение среди расчетных методов квантовой механики получили два способа приближенного расчета ядерно-электронно-ядерных химических систем. Это *метод валентных связей* (МВС) и *метод молекулярных орбиталей* (ММО), в которых приближенные волновые функции сложной системы конструируются по определенным (для каждого метода) правилам из одноэлектронных атомных волновых функций, т.е. атомных орбиталей. Однако следует учитывать, что эти приближенные подходы дают лишь качественную информацию о строении и свойствах химических веществ. И в настоящее время точное решение волномеханического уравнения Шредингера известно лишь для молекулярного иона водорода H_2^+ . Оба эти метода широко освещены в многочисленных монографиях и учебниках, поэтому ниже дадим лишь их общую сравнительную характеристику.

Главные положения МВС можно обобщить следующим образом:

1. Ковалентную связь образуют два электрона с антипараллельными спинами.
2. При образовании ковалентной связи происходит перекрывание волновых функций электронов и между взаимодействующими атомами, увеличивается плотность электронного облака (~15-20 %), что приводит к уменьшению энергии системы и ее стабилизации.
3. Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов (критерий наибольшего перекрывания). Отличительными свойствами преимущественно ковалентной связи (т.е. с преобладанием ковалентности над другими компонентами) следует считать *направленность, насыщаемость*. В свою очередь, *гетероядерные ковалентные связи* обычно в большей или меньшей степени характеризуются таким свойством как *полярность (ионность)*, а *гомоядерные – металличность*. Видимо имеет смысл необходимость оценки и металлической компоненты связи в любом гетероядерном взаимодействии.

Опираясь на такое свойство преимущественно ковалентной связи, как *направленность* (локализацию и направленное распределение электронной плотности обобществленных электронов в межъядерном пространстве), характер распределения расчетной электронной плотности в межъядерном пространстве молекулы водорода (выраженной числом электронов в 1 кубической атомной единице длины, равной радиусу первой бортовской орбиты атома водорода) и ее насыщаемость можно по-новому раскрыть смысл понятия ковалентности. Рассмотренные выше диаграммы распределения электронной плотности в межъядерном пространстве молекул водорода и формамида, кристаллов кремния и алмаза подтверждают локализацию обобществленных электронов на межъядерной оси и, соот-

ветственно, направленность их гомо- и гетеросвязей. Насыщаемость, подобно направленности, также является отличительным признаком ковалентной связи. Именно основные положения МВС служат основой для правильного обоснования этого свойства ковалентной связи. Поэтому именно насыщаемость и направленность ковалентной связи определяют не только появление дискретной химической частицы и понятия «молекулы», но и стехиометрию химических соединений, а следовательно, химическую структуру и свойства химических веществ этого типа. Таким образом, **химический смысл понятия ковалентности** (ковалентной составляющей или компоненты) **связи** заключается в способности (стремлении) обобществленных электронов (электронной плотности связывающих электронов) к максимальной и равномерной локализации в межъядерном пространстве на оси (линии), соединяющей центры химически связанных ими атомных остовов (ядер). Поэтому общепринятое изображение химической связи между элементами «черточкой» в структурных формулах и подразумевает преобладание в ней ковалентности, с соответствующим применением таких формул для молекул. Отметим и очевидную зависимость структуры или мерности (через количество ковалентных связей) преимущественно ковалентных (молекулярных) соединений от электронной конфигурации атомных остовов.

В отличие от МВС *метод молекулярных орбиталей* (ММО) может рассматривать не только двухцентровые, но и многоцентровые химические связи. Это квантово-химический метод описания химической связи, в котором молекула или любое химическое соединение рассматривается как «многоядерный атом», электроны которого распределяются по молекулярным орбиталям. Он является более общим и универсальным, описывающим химическое соединение в целом. В соответствии с представлением (по ММО) о полностью делокализованных молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра системы, в принципе возможно описание многоцентровых связей в молекулярных и, самое главное, в металлических соединениях. Одноэлектронное приближение в ММО обычно принимает форму МО ЛКАО, что означает «молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей». Как обычно, рассмотрим принципы метода МО ЛКАО на примере молекулы водорода. Как и прежде, ψ_a и ψ_b – представляют волновые функции электронов атомов водорода H_a и H_b . Согласно основной идее метода МО ЛКАО, волновые функции электрона в молекуле H_2 записываются как

$$\psi_{MO} = \lambda_1 \psi_a \pm \lambda_2 \psi_b. \quad (9)$$

Коэффициенты λ_1 и λ_2 учитывают долю участия соответствующей АО при конструировании МО. Если $\lambda_1 > \lambda_2$, то АО ψ_a вносит больший вклад в образование МО по сравнению с АО ψ_b . При взаимодействии разных атомов λ_1 и λ_2 служат мерой полярности (ионности) связи. Действительно, при $\lambda_1 > \lambda_2$ вероятность пребывания электрона у атома с индексом 1 больше, чем у атома с индексом 2. Это свидетельствует о большей электротрицательности первого атома по сравнению со вторым. Таким путем метод МО ЛКАО автоматически учитывает поляризацию (степень ионности) химической связи. Энергию образования МО рассчитывают по формуле

$$E = Q \pm A, \quad (10)$$

где Q – кулоновский интеграл; A – обменный интеграл.

Как и в МВС, обменный интеграл имеет отрицательный знак и $Q \ll |A|$. Если $E = Q + A$, то возникает *связывающая молекулярная орбиталь* (СМО), т.е. энергия системы уменьшается. Связывающей молекулярной орбитали отвечает симметричная волновая функция

$$\psi_+ = \lambda_1\psi_a + \lambda_2\psi_b. \quad (11)$$

Для нее характерны перекрывание электронных облаков и, следовательно, повышенное значение плотности электронного облака.

Антисимметричная волновая функция представляется как

$$\psi_- = \lambda_1\psi_a - \lambda_2\psi_b. \quad (12)$$

При этом $E = Q - A$, что соответствует *разрыхляющей молекулярной орбитали* (РМО).

В методе МО упраздняется понятие валентности, но зато появляется понятие «порядок связи». Причем порядок связи равен частному от деления разности числа электронов на СМО и РМО на число взаимодействующих атомов. Порядок связи может принимать только положительные целочисленные и дробные значения. Если порядок связи равен нулю, система неустойчива и связь не возникает. Это значит, что для возникновения молекулы или любой многоатомной химической системы необходимо, чтобы заселенность электронами СМО была всегда больше, чем заселенность РМО. Тогда образующаяся система энергетически выгодна и стабильно существует. Дробные нецелочисленные значения порядка связи – прямое следствие многоцентровости и делокализации связей в методе МО.

Методы МО и ВС взаимно дополняют друг друга. Общими у них являются следующие черты: оба этих квантово-химических метода являются приближенными; для конкретной молекулы, при возможности применения обоих методов, они приводят к сходному результирующему распределе-

нию электронов; в обоих методах наиболее существенным является концентрирование плотности электронного облака между ядрами в результате обобществления электронов (электронной плотности связывающих электронов). При этом необходимым условием возникновения химической связи является перекрывание электронных облаков взаимодействующих атомов; сигма- и пи- связи отличаются как по характеру перекрывания электронных облаков, так и свойствам симметрии.

Эта общность методов наблюдается для двухцентровых связей, так как МВС в отличие от ММО не может в принципе рассматривать многоцентровые связи. МВС основан на *концепции локализованных связей*, которая соответствует обширным экспериментальным данным структурной химии о локализованном характере обычных (ковалентных) химических связей. В свою очередь, ММО основан на *концепции делокализованных связей* (делокализованных одноэлектронных волновых функций). В результате решение проблемы совместного описания и расчета процессов локализации-делокализации обобществленных электронов в реальных гомо- и гетероядерных связях и соединениях в рамках этих методов пока не реализовано и представляется на сегодня чрезвычайно актуальной задачей современной теории химической связи.

Каждый из обсуждаемых методов обладает своими преимуществами и недостатками. Метод МО – более общий и универсальный, он не основан на электронной паре, но включает ее как частный случай. Метод ВС наиболее приемлем для молекулярных (ковалентных) связей и соединений. В плане интерпретации результатов квантово-химических расчетов (особенно для случаев сложной поверхности потенциальной энергии) следует отметить принцип орбитальной симметрии и применение учения о симметрии в целом к теории химической связи. К наиболее серьезным недостаткам этих методов сегодня следует отнести также их практическую невозможность для использования в реальных многоядерных системах с промежуточным взаимодействием (характеризуемым двумя или тремя типами компонент химической связи), отсутствие возможности качественного и количественного решения проблемы «локализации-делокализации» обобществленных электронов в межъядерном пространстве в рамках единого подхода к трем различным типам связи, принципиальная невозможность определения положения каждой компоненты химического связывания и суммарный результат наложения друг на друга каждой из них в единой системе координат. Авторы согласны с мнением проф. Я.А. Угая (материалы из учебника по общей химии были и использованы выше), что методы МО и ВС следует рассматривать как квантово-химическую основу для дальнейшего дополнения и развития ряда основополагающих разделов теории химического строения А.М. Бутлерова и наполнения их современным содержанием.

3.2.2. Металлическая связь

Обычно под *металлической связью* понимают электронную связь атомных ядер с минимальной локализацией обобществленных электронов как на отдельных (в отличие от ионной связи) ядрах, так и на отдельных (в отличие от ковалентной связи) связях. В результате это многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов, в которой обобществленные электроны (в виде «электронного газа») обеспечивают связь с максимально возможным числом ядер (катионов), образующих структуру жидких или твердых металлических веществ. В результате *металлическая связь* в целом ненаправлена и насыщена, и ее следует рассматривать как крайний (предельный) случай делокализации ковалентной связи. По составу металлическая связь представляется прежде всего *гомоядерной* и, следовательно, не может иметь ионной компоненты. В результате типичной картиной распределения электронной плотности в металлах являются сферически симметричные остовы (катионы) в равномерно распределенном электронном газе, что видно на примере ее распределения в металлическом алюминии (рис. 23).

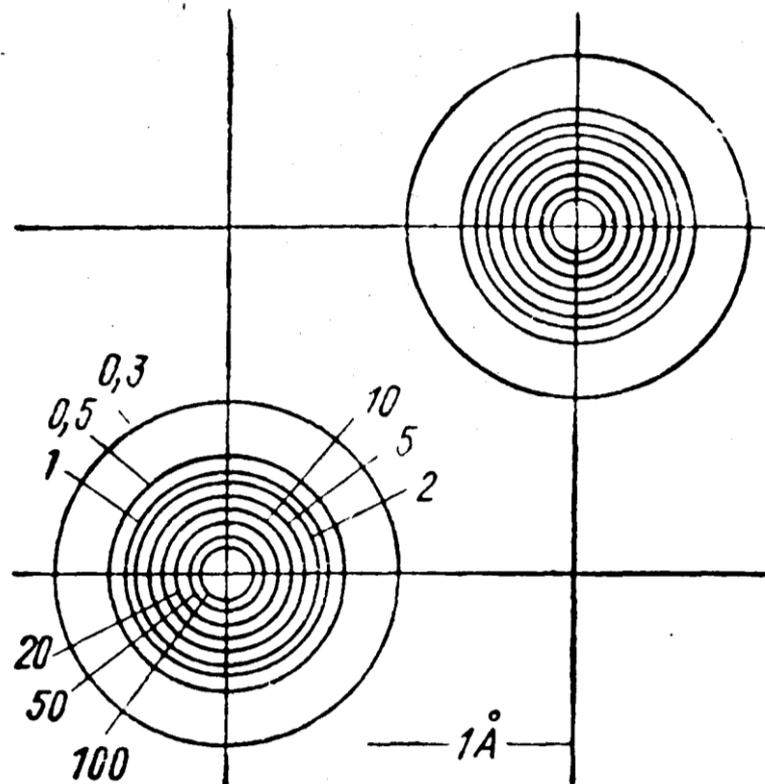


Рис. 23. Распределение электронной плотности металлического алюминия в плоскости

А, следовательно, конечная структура соединений с преимущественно металлическим типом связи определяется прежде всего историческим фактором и плотностью упаковки в кристаллической решетке этих катионов (высокие координационные числа). При этом анализ распределения электронной плотности между ядрами в ионных, металлических и ковалентных связях атомов свидетельствует, что и при ковалентном, и при металлическом связывании ядер в пространстве между ними сохраняется значительная электронная плотность. Только в случае металлической связи она значительно меньше и не имеет направленности, т.е. равномерно распределена во всем объеме соединения между его ядерными центрами структуры.

Метод ВС не может интерпретировать металлические связи. С точки зрения ММО, металлическая связь характеризуется дефицитом электронов по сравнению с ковалентной связью. Строгое приложение ММО к металлическим связям и соединениям приводит к *зонной теории* (электронная модель металла). Согласно этой теории, в атомах, входящих в кристаллическую решетку металла, существует «взаимодействие почти свободных валентных электронов», находящихся на внешних электронных орбитах, «с (электрическим) периодическим полем кристаллической решетки». В результате этого энергетические уровни электронов расщепляются и образуют более или менее широкую зону. В соответствии со статистикой Ферми наиболее высокая энергетическая зона заселяется свободными электронами вплоть до полного заполнения, в особенности если энергетическим термам отдельного атома соответствуют два электрона с антипараллельными спинами. Однако она может быть заполнена частично, что обеспечивает для электронов возможность их перехода на более высокие энергетические уровни. Тогда эта зона называется зоной проводимости. Существует несколько основных типов взаимного расположения энергетических зон, соответствующих изолятору, одновалентному металлу, двухвалентному металлу, полупроводнику с собственной проводимостью, полупроводнику *n*-типа и примесному полупроводнику *p*-типа. Соотношение энергетических зон определяет также тип проводимости твердого тела. Однако эта теория не позволяет реально количественно охарактеризовать различные металлические соединения и не привела «к решению проблемы происхождения реальных кристаллических структур металлических фаз». Специфика природы химической связи в гомоядерных металлах, металлических сплавах и интерметаллических гетеросоединениях рассмотрена в трудах и монографии академика Н.В. Агеева «Природа химической связи в металлических сплавах» (Агеев Н.В. Природа химической связи в метал-

лических сплавах. М.: -Л.: Изд. АН СССР, 1947.). Показано, что «характер химической связи (включая образование промежуточных, переходных ее типов) определяет кристаллическое строение, свойства и поведение фаз металлических систем». Позднее в монографии «Металлическая связь и структура металлов» В.К. Григоровича (Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988 – 296 с.) развита новая теория металлической связи, основанная на концепции множественного перекрытия валентных оболочек атомов, объединяющая идеи коллективизации (обобществления) электронов и «теории химической связи о перекрывании орбиталей».

Характерными свойствами типичных металлических соединений являются: высокая электро- и теплопроводность, непрозрачность и металлический блеск, способность к пластической деформации и ковкость, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления). Правда, эти свойства не всегда могут быть объяснены с позиций существующих теорий, особенно в плане раскрытия влияния на них типа химической связи. Это сегодня и понятно, если само понятие металличности еще до конца не конкретизировано.

В нашей интерпретации, *химический смысл металличности (металлической составляющей или компоненты) связи заключается в способности (стремлении) обобществленных электронов (электронной плотности связывающих электронов) к смещению (делокализации) в межъядерном пространстве по оси X, перпендикулярной линии, соединяющей центры их атомных остовов (ядер)*. Далее ось X будем называть осью металличности.

Металлическая компонента в максимально предельном виде присуща только для гомосвязей щелочных и щелочноземельных металлов, но не на 100 %, так как и в ней всегда присутствует определенная доля ковалентности.

Современные методы исследования показали, что в *переходных металлах* лишь небольшая часть валентных электронов находится в состоянии обобществления между катионами всей кристаллической решетки металла. Число электронов, принадлежащих всему кристаллу, мало: ~1 электрон/атомный остов. Например, в таком переходном металле, как ниобий, концентрация полностью обобществленных электронов составляет лишь 1,2 на 1 атомный остов ниобия. По мнению В.К. Григоровича и др., остальные же электроны якобы осуществляют направленные ковалентные связи между ядрами металлической решетки. Особенно большое перекрытие направленных электронных облаков наблюдается в переходных *sd*-металлах. С другой стороны в рамках концепции непрерывного конти-

нуального распределения электронной плотности, сложно говорить о реальном существовании строго геометрически очерченных в пространстве s -, p -, d - и f -орбиталей в виде «гантелей» и т.д. Выше было показано, что более очевидны такие характеристики, как характер распределения электронной плотности и т.д. В результате более реальны и приближены к практике идеи Льюиса, Гримма, Полинга и т.д. о возможности непрерывного перехода между предельными типами связи в тонкой структуре материала, когда два элемента в ней связаны не комбинацией нескольких различных типов связей, а смешанным (промежуточным) типом химической связи. Поэтому количественная оценка вклада различных компонент химического взаимодействия в реальных химических соединениях чрезвычайно актуальна.

3.2.3. Ионная связь

Вследствие универсальности ковалентной связи, преимущественно *ионную связь* (по Косселю) *можно рассматривать как частный случай ковалентной связи* с максимальным смещением электронной пары (обобществленных электронов), соединяющей взаимодействующие атомы, вдоль оси Y (назовем ее осью ионности) в сторону электроотрицательного атома, т.е. *с преобладающей степенью ионности связи*. Это характеризуется уменьшением степени обобществления электронов и ее стремлением (при монотонном повышении степени ионности химической гетероядерной связи) к нулю (в %).

Принципиальным отличием ионных типов связей от ковалентных и металлических является обязательность их возникновения при химическом связывании разных по природе атомов. В результате по составу *ионные связи всегда являются гетероядерными*. Их образование предполагает обязательную «передачу» обобществленных электронов одним атомам с последующим их присоединением другим. Атомы, отдающие свои электроны, превращаются в положительно заряженные ионы (катионы), а атомы, присоединяющие электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы (анионы). И в результате обычно говорят, что этот тип химической связи осуществляется за счет электростатического притяжения образовавшихся разноименных ионов. В этом и заключается существо теории ионной связи, описывающей их образование. К сожалению, чаще всего упускается обменная компонента этого типа связывания, а соответственно, металлическая и особенно ковалентная, которая хоть и минимальна в этом случае, но обязательно присутствует как одна из двух определяющих компонент, раскрывающая специфику природы химической любого типа химической связи.

Согласно теории ионной связи, в структуре решетки преимущественно ионного кристаллического соединения (например NaCl , LiF или

CsF) происходит не только притяжение между разноименными ионами, но и отталкивание между одноименными ионами. Распределение электронной плотности между атомами в кристалле фторида лития, по Угаю, представлено на рис. 24.

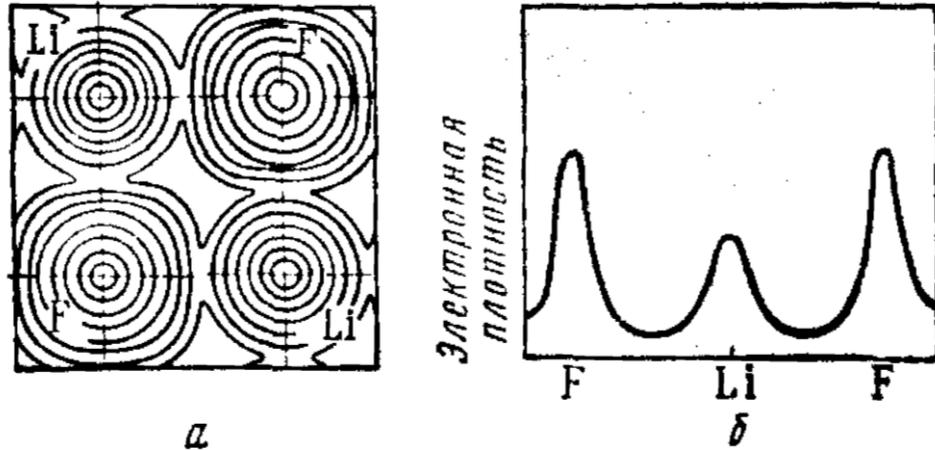


Рис. 24. Распределение электронной плотности между атомами в кристалле фторида лития: а – линии изоэлектронной плотности; б – зависимость электронной плотности от межатомных расстояний

Диаграмма изменения электронной плотности в межъядерном пространстве решетки NaCl свидетельствует (рис. 25) о ее повышении у хлора и понижении у натрия. В этих условиях устойчивость подобных соединений объясняется обычно тем, что расстояния между разноименными ионами меньше, чем между одноименными.

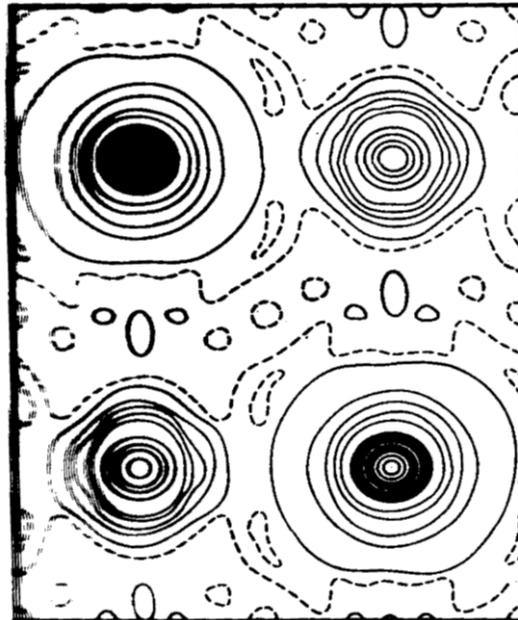


Рис. 25. Диаграмма электронной плотности в межъядерном пространстве NaCl

Поэтому кулоновские силы притяжения преобладают над силами отталкивания, обеспечивая образование ионной связи.

Однако идеально (предельно) ионных соединений в природе не существует. Поэтому лишь условно в реальных гетеросоединениях *ионная связь может рассматриваться как предельный случай поляризации ковалентной связи или локализации обобществленных электронов у более электроотрицательного элемента* (ядра или атомного остова). Ведь и в этом случае электроны, образующие связь, остаются обобществленными в результате их обмена между химически связанными атомами – атомными остовами или ядрами. Подтверждением этого служит характер распределения электронной плотности между ядрами в кристалле фторида лития (рис. 24), свидетельствующий о том, что даже в этом «предельно» ионном веществе электронная плотность в межъядерном пространстве не равна нулю. Об этом же свидетельствуют и экспериментальные данные по эффективным зарядам атомов, входящих в состав этих соединений. Эффективный заряд атомного остова, входящего в состав конкретного химического соединения, определяется как алгебраическая сумма его отрицательного электронного заряда и положительного заряда ядра.

В табл. 7 приведены данные и по эффективным зарядам атомов, которые получены рентгеноспектральным методом для ряда типичных неорганических (безуглеродных) химических веществ.

Таблица 7

**Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях
(для тройных соединений заряд относится к атому кислорода)**

Соединения	Эффективный заряд	Соединение	Эффективный заряд	
NaCl	+ 0,87	SiO ₂	+ 1,97	- 0,99
NaBr	+ 0,83	Al ₂ O ₃	+ 1,77	- 1,02
NaI	+ 0,75	Al ₂ S ₃	+ 1,26	- 1,00
MgCl ₂	+ 1,50	MgO	- 1,01	
MgBr ₂	+ 1,38	ZnS	- 0,86	
AlN	+ 1,32	K ₂ S	- 1,06	
AlP	+ 0,87	Na ₂ SO ₄	- 1,09	
AlSb	+ 0,57	Na ₃ PO ₄	- 1,15	
CaSb	+ 0,33	MgSO ₄	- 0,88	
InSb	0	AlPO ₄	- 0,94	
Na ₂ S	+ 0,75; -0,96			

Знаком «+» отмечены эффективные заряды на металлических элементах, а знаком «-» – на электроотрицательных. К «чисто» ионным соединениям близки только галогениды щелочных металлов, хотя и для них эффективные заряды не достигают единицы. Все остальные соединения, в том числе галогениды, оксиды, сульфиды кальция и магния, являются только частично ионными. Кроме того, эффективные заряды на типичных электротрицательных атомах (кислород, сера) практически редко превосходят 1, в то время как заряды металлических атомов (кальций, алюминий) могут быть заметно больше единицы. Это объясняется тем, что энергия присоединения двух электронов к кислороду и сере (сродство к электрону второго порядка) отрицательна. Расчеты показывают, что сродство к электрону второго порядка для кислорода равно -732 , а для серы составляет -334 кДж/моль. «А это значит, что ионы типа O^{2-} и S^{2-} не существуют, и все оксиды, сульфиды, независимо от активности металлов, не относятся к ионным соединениям. Если двухзарядные анионы в действительности не существуют, то тем более нереальны многозарядные одноатомные отрицательные ионы». По Угаю: «Самопроизвольная передача электрона от металлического атома к атому неметалла в действительности вряд ли осуществляется. Дело в том, что потенциал ионизации первого порядка даже для наиболее активных щелочных металлов больше, чем сродство к электрону типичных электроотрицательных элементов. С этой точки зрения оказывается энергетически невыгодным образование молекулы NaCl из элементов, так как первый ионизационный потенциал натрия равен 5,14 эВ, а сродство к электрону атома хлора – 3,70 эВ (ионизационный потенциал, выраженный в вольтах, численно равен энергии ионизации в электрон-вольтах). Для отрыва одного электрона от атома натрия требуется энергии больше, чем выделяется при присоединении его к атому хлора. Такой процесс энергетически невыгоден. Из квантовой механики также следует, что полное разделение зарядов с возникновением идеальной ионной связи $A^{+1}B^{-1}$ никогда не может осуществиться, так как из-за волновых свойств электрона вероятность его нахождения вблизи ядра атома А может быть мала, но отлична от нуля». Таким образом, вопреки довольно распространенному мнению, ионных соединений с чисто ионной химической связью в реальности не существует. В результате корректно говорить лишь о большей или меньшей степени ионности (доля ионности). При этом чем больше величины эффективных зарядов атомов, входящих в состав соединения, тем выше степень ионности связи.

В результате, **химический смысл ионности** (ионной составляющей или компоненты) **связи** заключается в способности (стремлении) обобщен-

ствленных электронов (электронной плотности связывающих электронов) к смещению в межъядерном пространстве вдоль линии, соединяющей центры ядер или атомных остовов в сторону более электроотрицательного.

Данные настоящего раздела показывают, что общепринятые теории химического взаимодействия изначально опирались на не совсем корректное допущение о принципиальной разнице ионной, ковалентной и металлической связи, тогда как реальные химические связи являются практически всегда промежуточными (смешанными) между тремя предельными. Сегодня очевидно, что именно возможность изменения соотношения этих трех компонент связи прежде всего и обеспечивает реальное существование более 10-ти миллионов различных индивидуальных по структуре и свойствам химических веществ и материалов на их основе. То есть химическая связь элементов едина по своей природе и имеет принципиальные отличия от других типов взаимодействия материальных объектов. И поэтому необходимо развивать единые подходы к рассмотрению различных ее типов, вплоть до создания единой универсальной модели и теории, их описывающих.

3.3. Единая универсальная модель и комплексная характеристика химической связи

Одно из основных положений квантовой механики заключается в вероятностном (статистическом) методе описания микрообъектов (микрочастиц). Также известно, что «квантовая механика отказывается от уточнения положения электрона в пространстве; она заменяет классическое понятие точного нахождения частицы понятием *статистической вероятности* нахождения электрона в данной точке пространства или в элементе объема dV вокруг ядра» (Н.С. Ахметов). Поэтому в качестве модели состояния электрона в атоме в квантовой механике принято представление об *электронном облаке*, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона». При этом, опираясь на классический механизм образования химической связи в результате обобществления двух электронов от не менее двух атомов, правильнее говорить не просто об «электроне», а о «не менее двух обобществленных электронах» с противоположными спинами, которые осуществляют компенсацию суммарного положительного заряда в межъядерном пространстве.

Область пространства вокруг ядра, в которой наиболее вероятно пребывание электрона, обычно называют *орбиталью*.

Иногда форму и размеры граничной поверхности... (ограничивающей примерно 90 % электронного облака)... оценивают формой и размерами орбитали (электронного облака). Следует отметить, что такое толкование орбитали является упрощенным. Согласно Ахметову, «орбиталь – понятие *математическое*, смысл которого вытекает из волнового уравнения; волновая функция, являющаяся решением уравнением Шредингера (определяющая вероятность нахождения электрона в определенном месте и его энергию), называется *орбиталью*». В связи с вышесказанным, при оценке распределения электронной плотности с классических позиций, было бы удобнее оперировать не понятием *орбиталь* (относящимся к решению конкретного уравнения – уравнения Шредингера), а понятием *плотность электронного облака* с соответствующей оценкой характера распределения электронной плотности в межъядерном пространстве или уровня электронной плотности в нем. Тем более что приближенные решения уравнения Шредингера для различных молекул, дающие картины распределения в них электронной плотности показывают (рис.16-19, 22-25), что последняя распределяется в молекулах таким образом, что ни о каких реально существующих орбиталях (электронных облаках) в виде «гантелей», «лепестков» и т.д. говорить не приходится.

Рассмотрим простейшее химическое соединение в виде дискретной биядерной молекулярной частицы H_2 . Специфика химической связи и ее принципиальное отличие от физических типов взаимодействия заключается в обменной составляющей (см. выше), обеспечивающей условия их связывания и возможности дальнейшей оценки вклада в него «кулоновского» взаимодействия. В данной системе имеются два положительно заряженных ядра и два отрицательно заряженных электрона. Для упрощения рассмотрим в общем виде взаимодействие между двумя ядрами и одним из электронов (рис. 26). (Хотя очевидно, что реальные энергетические параметры взаимодействия двух обобществленных электронов с ядрами двух атомов будут отличными от нашего допущения, так как их суммарный отрицательный заряд будет выше).

Взаимодействие, осуществляемое между ядрами и вторым электроном, будет аналогичным. Положение ядер обозначено точками А и А', положение электрона – точкой Э). Учитывая то, что заряды обоих ядер одинаковы, ясно, что центр тяжести электронной плотности будет в точке О (середина межъядерного расстояния А-А') – т.е. этой точке соответствует максимальная вероятность нахождения вокруг нее электрона, осуществляющего химическую связь. При этом сам электрон во время своего движения может находиться в какой угодно точке пространства с определен-

ной вероятностью, монотонно убывающей по мере движения от точки O к точке \mathcal{E} . Отрезок $O\mathcal{E}$ является проекцией плоскости Π_1 (перпендикулярной отрезку, соединяющему ядра, и проходящей через точку на этом отрезке, которая соответствует центру тяжести электронной плотности) на плоскость Π_2 , проходящую через два ядра и электрон (рис. 26). При этом на самой плоскости Π_1 электронная плотность максимальна в точке ее пересечения с отрезком, соединяющим центры ядер; при удалении же от этой точки электронная плотность монотонно уменьшается. Поэтому чем длиннее отрезок $O\mathcal{E}$, тем меньшая плотность электронного облака в точке \mathcal{E} .

На рис. 26 области связывания и разрыхления изображены традиционным образом, т.е. когда электрон находится между ядрами, равнодействующие сил притяжения ядер к электрону направлены навстречу друг другу – это связывающая область. Когда же электрон находится за одним из ядер, равнодействующие направлены в одну сторону – это разрыхляющая область.

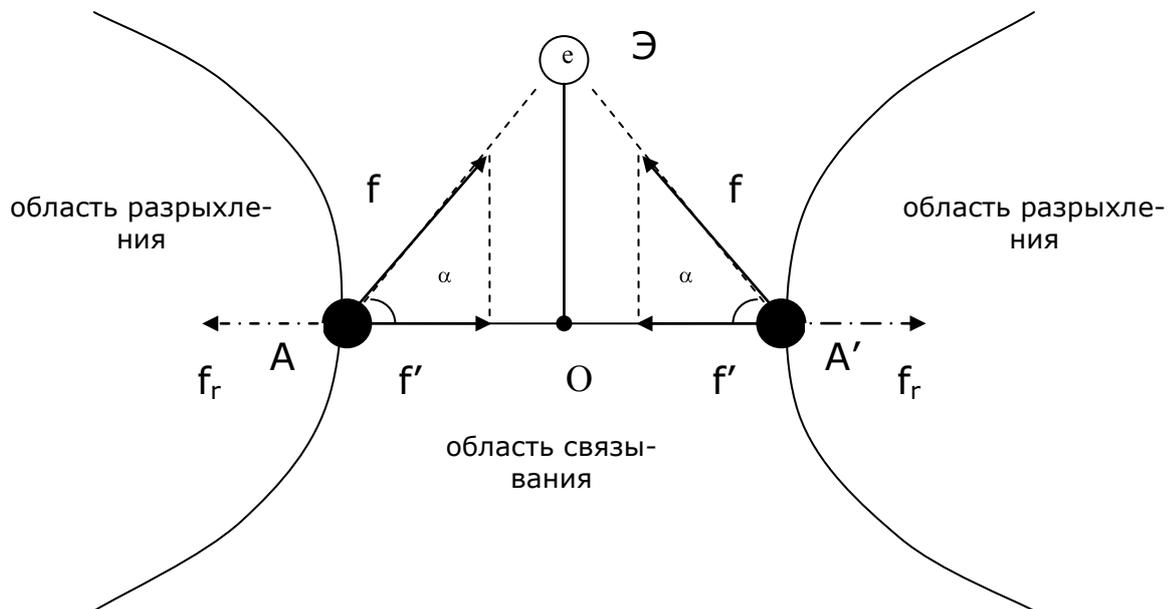


Рис. 26. Взаимодействие (связь) ядер A и электроном в молекуле H_2

Как видно из рис. 26, рост длины отрезка $O\mathcal{E}$ также приводит к росту угла α между вектором силы притяжения ядра к электрону (f) и вектором силы, стягивающей ядра (f') вследствие притяжения между ядрами и элек-

троном. Таким образом, по мере удаления электрона от ядер, результирующая сила притяжения между ядрами (f'') уменьшается. Кроме того, по мере роста расстояния между электроном и ядрами сама сила притяжения f между первым и вторыми также уменьшается.

Известно, что условием устойчивого существования молекулы является нулевое равенство равнодействующей сил притяжения и отталкивания. Поэтому уменьшение силы притяжения между ядрами и электроном по мере роста длины отрезка ОЭ должно приводить к соответствующему уменьшению силы отталкивания между ядрами за счет роста межъядерного расстояния (AA'). Постепенно по мере удаления электрона от ядер (которому соответствует рост длины отрезка ОЭ) соответствующее межъядерное расстояние неизбежно должно будет достигнуть такого значения, при котором молекула уже не сможет существовать как индивидуальное химическое соединение (не будет обеспечиваться эффективное перекрывание электронных оболочек и обмен электронами). При этом электрон, по-прежнему формально находясь в области связывания, в сущности, перестает реально связывать ядра между собой и осуществлять, таким образом, *химическую связь* ядер. В результате происходит превращение химического вещества в физическое (атомарное), т.е. протекает межуровневое физико-химическое превращение веществ.

Таким образом, внутри традиционной *области связывания*, в которой обеспечивается равенство сил отталкивания и притяжения, можно выделить *область химического связывания*, в которой равенство сил отталкивания и притяжения обеспечивает образование химической связи (а не просто нахождение ядер на некотором расстоянии друг от друга).

На рис. 27а показана разность между электронной плотностью в свободном атоме и в молекуле H_2 , причем положительной разности соответствует область ограниченная сплошной линией, а отрицательной – пунктирными; жирная линия соответствует нулевой разности этих плотностей. Таким образом, при образовании молекулы происходит перераспределение электронной плотности и ее концентрация в межъядерном пространстве. Логичным было бы предположить, что электронная плотность концентрируется именно в области химического связывания, в которой электрон осуществляет химическую связь. В таком случае на рис. 27а области химического связывания соответствует пространство, ограниченное жирной линией. Область *химического связывания* также можно представить как *ковалентную* (локализованную) область, при этом электрон, находящийся в ней, осуществляет химическую связь с определенной долей ковалентности. При этом 100 %-ковалентной связи соответствует пребывание электрона в

точке O . По мере движения электрона к границе химического связывания (жирной линии) вдоль отрезка $OЭ$ степень ковалентности связи падает, но растет степень ее металличности. По достижении электроном точки $Э'$ (рис. 27а) степень металличности связи становится равной 100 %, а ковалентная составляющая сводится к нулю и, следовательно, химическое связывание перестает осуществляться. При этом на границе химического связывания происходит трансформация или преобразование (превращение) химического (в том числе внутримолекулярного связывания, осуществляемого в области химического связывания с преимущественной ковалентностью) к межатомному ван-дер-ваальсовому взаимодействию (осуществляемому в области «традиционного» связывания, лежащему за пределами области химического связывания).

Таким образом, степень ковалентности S_K характеризуется длиной отрезка $ЭЭ'$, а степень металличности – длиной отрезка $OЭ$ (т.е. смещением обобществленной электронной плотности в направлении, перпендикулярном от центра оси, соединяющей центры ядер). Другими словами, степень металличности гомоядерной химической связи может быть представлена как соотношение $(OЭ/OЭ') \cdot 100, \%$

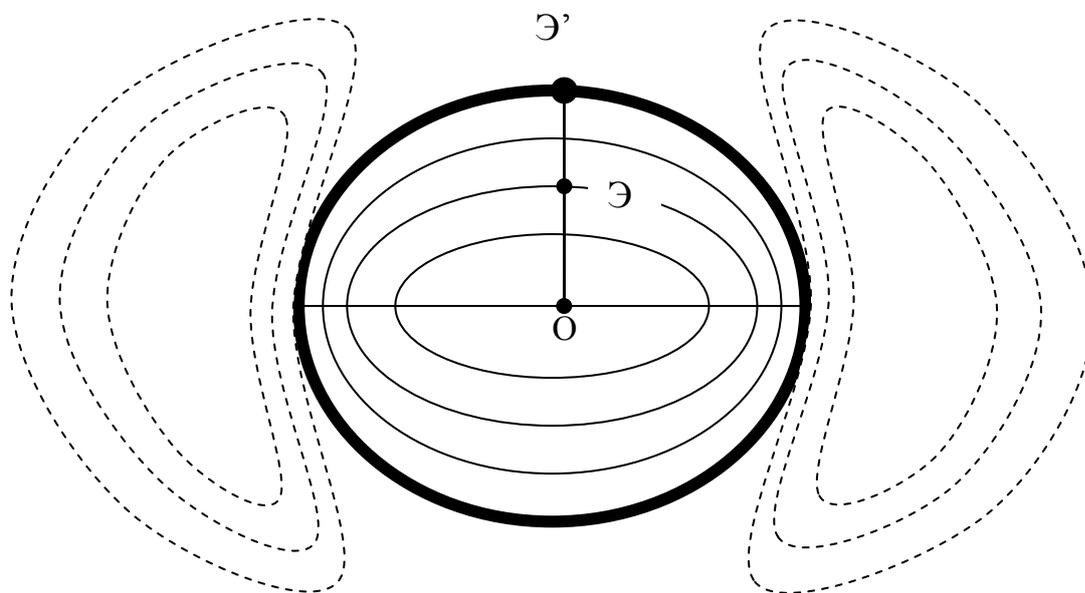


Рис. 27а. Разностная зарядовая плотность в молекуле H_2

Реально, конечно же, говорить об определенном местоположении электрона в межъядерном пространстве не приходится; можно лишь говорить об электронной плотности в той или иной точке или том или ином элементе объема dV межъядерного пространства. Таким образом, степень ковалентности можно охарактеризовать уровнем концентрации (локализации) электронной плотности вдоль линии, соединяющей центры ядер: чем выше степень ковалентности связи, тем меньше при движении электрон отклоняется от линии, соединяющей ядра (этому соответствует меньшая длина отрезка ОЭ), увеличивая концентрацию электронной плотности на этой линии. Поэтому в качестве точки отсчета при определении степени ковалентности целесообразно использовать связь с максимальной концентрацией электронной плотности в межъядерном пространстве вдоль линии, связывающей центры ядер. Такой связью является связь F – F. Это объясняется тем, что фтор как элемент характеризуется наибольшими значениями электроотрицательности и потенциала ионизации (за исключением инертных газов, химическую связь в н.у. не образующих). В свою очередь молекула F₂ также характеризуется наибольшими значениями электроотрицательности и потенциала ионизации среди двухатомных молекул с одинарной связью. Таким образом, данная одинарная химическая связь, реализуемая в молекуле фтора, характеризуется наибольшей вероятностью пребывания валентных электронов в области химического связывания и, соответственно, наименьшим отклонением электронной плотности от линии, связывающей центры ядер (т.е. наибольшим соотношением ЭЭ'/ОЭ' (рис. 27а). Связь, которая образована элементами, имеющими меньшие значения электроотрицательности и потенциала ионизации (как правило, атомы таких элементов имеют также бóльший радиус) характеризуется большей степенью отклонения валентных электронов от линии, связывающей центры ядер, (т.е. меньшими значениями соотношения ЭЭ'/ОЭ' (рис. 27а).

Энергетическая диаграмма образования химической связи при перекрывании электронных оболочек исходных атомов в рамках ММО представлена на рис. 27б.

По вертикали откладываются значения энергии связи E . Слева и справа на диаграмме показаны энергетические уровни атомных орбиталей (АО), а в середине – энергетические уровни молекулярных орбиталей (МО). Уровень энергии связывающих орбиталей Ψ_+ , характеризующийся повышенной электронной плотностью в межъядерном пространстве (рис. 27а) располагается ниже уровня исходных АО. Разрыхляющие орбитали Ψ_- ввиду того, что электронная плотность в них концентрируется за ядрами

(рис. 27а) и они энергетически не выгодны, располагаются на рис. 27б выше атомных и молекулярных.

Величина отрезков C_1 и C_2 может быть оценена через значения электроотрицательности или потенциалов ионизации элемента образующего гомосвязь. Чем выше электроотрицательность элемента, тем больше разница между энергиями связывающей и разрыхляющей орбиталей и суммарное расстояние $C_1 + C_2$ будет стремиться к максимуму, достигая «предела» для гомосоединения F_2 . Можно предположить, что в связывающую орбиталь больший вклад вносит АО более электроотрицательного элемента (типа фтора или кислорода), а в разрыхляющую орбиталь – электроположительного элемента (типа калия или цезия). В результате, в общем виде, величина отрезков C_1 и C_2 может коррелировать с величиной ЭО или J_1 соответствующего элемента. То есть величина отрезка $C_1 + C_2$ увеличивается с ростом электроотрицательности элемента и с ростом C_1 увеличивается локализация электронной плотности в межъядерном пространстве (являясь по существу мерой ковалентности), а величина отрезка C_2 – обратно пропорциональна мере металличности связи. То есть чем меньше величина отрезка $C_1 + C_2$, тем видимо больше степень металличности гомосвязи, а с ее ростом – степень ковалентности.

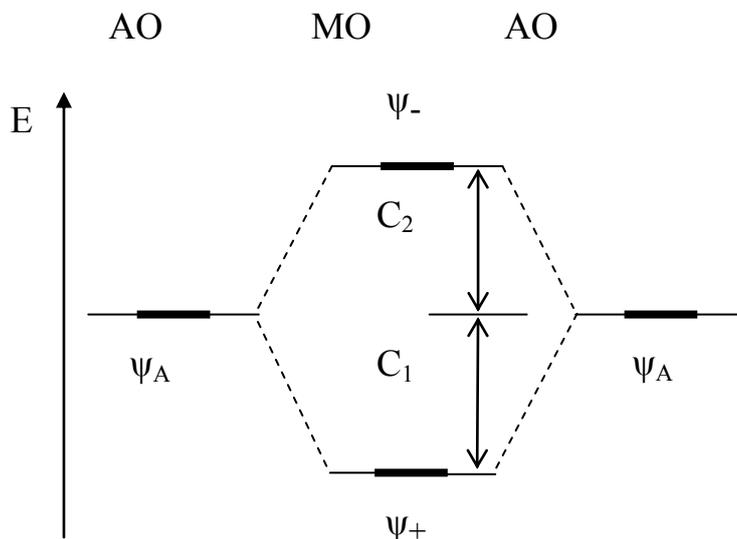


Рис. 27б. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней тонкой структуры гомоядерного водородоподобного соединения

В случае же гетероядерной системы из двух различных ядер все вышеприведенные рассуждения будут аналогичными. Однако в этом случае центр тяжести электронной плотности сместится к ядру более электроотрицательного элемента (из центра отрезка, связывающего ядра – точки O – в точку O' , рис. 28а).

В случае гетероядерной системы (рис. 28а) степень смещения центра электронной плотности из точки O в точку O' характеризует уже соответственно *степень ионности связи*. То есть *степень ионности S_{II} связи может быть охарактеризована через соотношение длин отрезков как $(OO'/OA) \cdot 100, \%$* .

В отличие от энергетической диаграммы гомоядерного соединения (рис. 27б) в гетероядерном (рис. 28б) появляется разность в энергии исходных атомных орбиталей S_3 , которая, по Ахметову, является мерой ионности. Таким образом три отрезка S_1 , S_2 и S_3 и соотношение $S_1 + S_2$ для разных элементов в общем виде отражают вклад двух или трех компонент (ковалентности, металличности и ионности) гомо- и гетероядерной связи в суммарную волновую функцию обобществленных электронов.

Как следует из рис. 27а и 28а, электронная плотность за ядрами (в разрыхляющей области) не сходит на нет – при образовании молекулы она лишь падает. То есть электрон продолжает там находиться, но вероятность его нахождения в разрыхляющей области уменьшается. Поэтому спорно выглядит традиционно жесткая привязка электронов к молекулярным орбиталям в рамках ММО (тем более что, как было показано выше, современные данные о характере распределения электронной плотности свидетельствуют о континуальном ее распределении). Такое распределение электронов по связывающим и разрыхляющим МО скорее характеризует вероятность нахождения электронов в областях химического связывания и разрыхления соответственно. Иначе говоря, во-первых, чем больше разница между числом связывающих и разрыхляющих электронов, а также, во-вторых, чем больше разница в энергии между связывающей и разрыхляющей орбиталями, тем больше число валентных электронов, участвующих в образовании химической связи, и выше вероятность их нахождения преимущественно в области химического связывания соответственно. В обоих случаях это ведет к тому, что область химического связывания будет более локализована (т.е. ей будет соответствовать меньшая длина отрезка $OЭ'$ (рис. 27а и 28а).

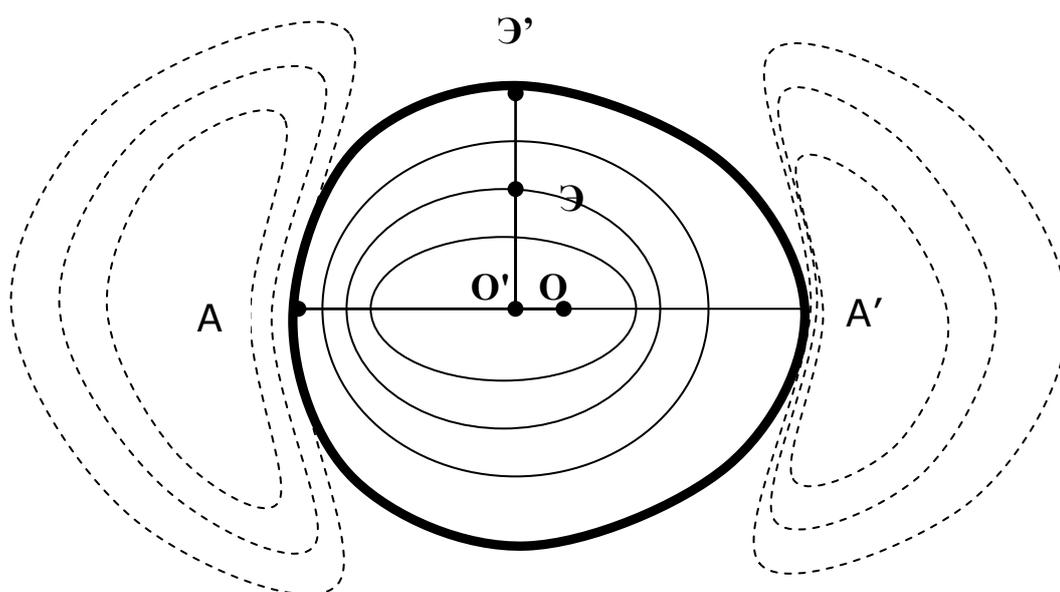


Рис. 28а. Диаграмма распределения электронной плотности в гетероядерном соединении

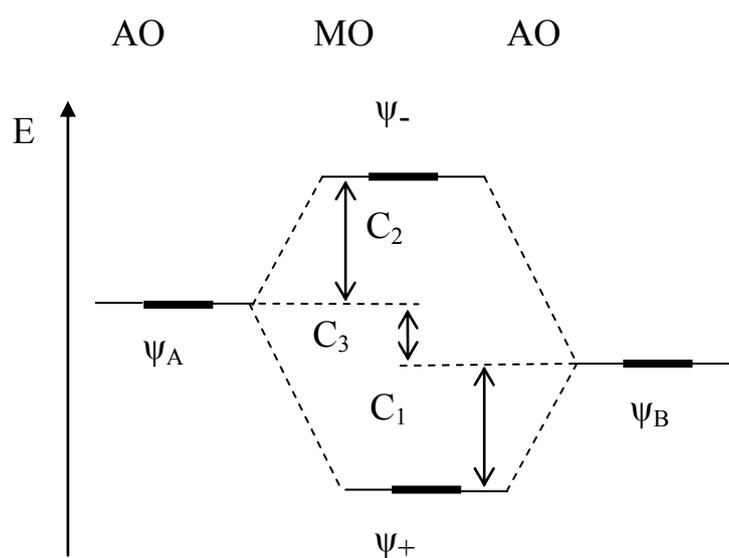


Рис. 28б. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней тонкой структуры гетероядерного соединения

Современные представления о химической связи опираются на:

- идеи Льюиса о возможности непрерывного перехода от одного к другому предельному типу связи (ковалентному, металлическому и ионному) через их смешанные виды;

- квантово-механическую теорию Гайтлера и Лондона, позволившую показать индивидуальность (обменный интеграл) и отличие химической связи от физических типов взаимодействия. Гайтлер в 1963 г. писал, что «именно обмен играет в этой проблеме решающую роль», что позволило открыть по его мнению «второй способ взаимодействия атомов».

- взгляды Л. Полинга, рассматривающего химическую связь как наложение ковалентного и ионного состояний в рамках развития квантово-механической теории Гайтлера и Лондона, который представил волновую функцию «в виде антисимметризованного произведения функций, отвечающих валентным штрихам в структурной формуле, либо в виде линейной комбинации таких произведений, отвечающих набору структурных формул» в выдвинутой им теории резонанса.

В соответствии с ММО к середине XX в. сложилась наглядная картина того, что химическая связь определяется *характером распределения электронной плотности в межъядерном пространстве молекулы* $\{\rho(r) - \text{пространственное распределение электронной плотности или ее перераспределение } \delta\rho(r), \text{ в результате образования химических связей}\}$. Причем «ионная связь отвечает предельной поляризации, когда электронная плотность ... отвечает сумме электронных плотностей не атомов, как таковых, а ионов, в общем случае несколько деформированных взаимным влиянием друг на друга (полярные молекулы)». Главными недостатками этих подходов на сегодня является не учет металлической компоненты химической связи и отсутствие реальных попыток создания *единой модели химической связи*, учитывающей варианты реальных промежуточных (смешанных) типов связей между тремя предельными.

Необходимость решения данной задачи связана с осознанным пониманием того, что реальные химические связи не являются «чисто» ковалентными, ионными или металлическими, а прежде всего – промежуточными (смешанными). А возможность ее решения опирается на *естественную лабильность химической связи*, т.е. способность и возможность ее преобразования *при химическом превращении* в бесконечное количество промежуточных типов между тремя предельными. Решение поставленной задачи по созданию единой модели химической связи опирается на следующие основные положения:

– так как реально наиболее «простой» и, одновременно, максимально химически выраженный «классический – химический» тип связи считается характерным прежде всего для молекулярных (особенно низкомолекулярных веществ типа, F_2, O_2, N_2, H_2O и т.д.) соединений и традиционно связывается с ними, то логично, что главной фундаментальной компонентой любого типа химической связи следует считать *ковалентность*;

– любой реальный тип химической связи всегда является смешанным и может быть охарактеризован соотношением двух (гомосвязи) или трех (гетеросвязи) основных компонент, отвечающих трем предельным типам (ковалентному, металлическому и ионному) химической связи;

– по аналогии с подходом Полинга, не только ионную, но и металлическую компоненту следует рассматривать как ее наложение на главную химическую компоненту связи (ковалентность) и представлять этот процесс как соответствующее «разбавление» последней, в рамках анализа специфики изменения характера «локализации-делокализации» обобществленных электронов (ОЭ) в межъядерном пространстве под воздействием металлической составляющей.

В результате, *в основу единой современной модели химической связи нами положена идея о том, что любой тип химической связи следует рассматривать как наложение на ковалентную компоненту связи либо (или вначале) металлической (гомосвязь), а затем и ионной (гетеросвязь) компонент (или составляющих) реального химического взаимодействия.*

В результате, состояние обобществленных электронов и характер их локализации-делокализации в межъядерном пространстве можно описать в общем виде уравнением суммарной волновой функции

$$\Psi = c_1\Psi_{\text{ков}} + c_2\Psi_{\text{мет}} + c_3\Psi_{\text{ион}}, \quad (13)$$

где C_1 , C_2 и C_3 – коэффициенты, определяющие долю ковалентной, металлической и ионной составляющих связи, которые в сумме равны единице или 100 %.

В случае гомоядерных связей уравнение (10) упрощается до

$$\Psi = c_1\Psi_{\text{ков}} + c_2\Psi_{\text{мет}}. \quad (14)$$

Форма дальнейшего изложения материала авторами согласуется с подходами Л. Полинга, высказанными в его фундаментальной монографии «Природа химической связи»: «все же можно дать удовлетворительное и законченное изложение новых достижений (в химии) без использования высшей математики.... Достигнутые успехи связаны в основном с использованием преимущественно химических соображений.

Основное значение квантовой механики для химии заключается во внедрении новых (химических) идей....».

Приступая к определению *интегральной* характеристики, объединяющей на фундаментальной основе три предельных типа химической связи, следует признать, что для этой роли наиболее подходит *степень обобществления электронов* и лишь отчасти (ввиду обязательного наличия в любом типе связи) степень ковалентности. Ведь химическая связь возникает только после появления обобществленных электронов, которые и осуществляют реальную связь между элементами структуры химической системы. Таким образом, СОЭ, опирающаяся на квантово (корпускулярно)-волновую природу электрона и вероятностный характер распределения обобществленных электронов в межъядерном пространстве, является важнейшей универсальной и фундаментальной характеристикой химического взаимодействия, объединяющей все многообразие химических связей и соединений. Химический смысл СОЭ раскрывается в увязывании этой характеристикой двух противоположных тенденций (стремлению к увеличению и, наоборот, к уменьшению количества ядер, связываемых ОЭ) в межъядерном распределении обобществленных электронов, присутствующих двум крайним предельным типам «искажения» ковалентной связи — металличностью и ионностью. Если у ковалентного соединения СОЭ является промежуточным между предельными вариантами и стремится к 50 % (или 0,5), то при росте металличности СОЭ $\rightarrow 100\%$ или ∞ (1), а при росте ионности СОЭ $\rightarrow 0\%$ (0).

Под обобществлением электронов будем понимать процесс перекрывания электронных оболочек атомов и устойчивого обмена электронами при образовании соответствующей химической связи и соединения. В общем виде, уровень обобществления электронов (УОЭ) изменяется от нуля до бесконечности в ряду ионных (И), ковалентных (К) и далее металлических (М) химических связей в соединениях. В свою очередь, *под степенью обобществления электронов* (СОЭ) будем понимать характеристику, вскрывающую общий характер распределения (локализации-делокализации) связывающих электронов (обобществленной электронной плотности) между атомными остовами или ядрами химического соединения (или уровень их обобщественности) в виде относительной величины (в %). В результате СОЭ можно определить через количество атомных остовов (ядер) в структуре химического соединения (n), локализуемых при себе электронную плотность (обобществленных валентных электронов), возникающую при образовании соответствующей химической связи. Для предельных (формальных) типов химических связей: ионной, ковалентной

и металлической n соответственно равны: 1, 2 и ∞ . СОЭ определяется из следующего уравнения:

$$\text{СОЭ} = 100 - 100/n, \% \quad (15)$$

В результате СОЭ для предельных (формальных) связей равны:

ионной связи $\text{СОЭ} = 100 - 100/1 = 0 \% (C_{\text{И}} = 100 \%)$;

ковалентной связи $\text{СОЭ} = 100 - 100/2 = 50 \% (C_{\text{К}} = 100 \%)$;

металлической связи $\text{СОЭ} = 100 - 100/\infty = 100 \% (C_{\text{М}} = 100 \%)$.

Термин «формальных» типов химических связей говорит о том, что в реальных химических соединениях связи являются в подавляющем большинстве смешанными. Кроме того, при $\text{СОЭ} = 0$ химическая связь реально прекращает свое существование, так как обобществленные электроны фактически уже не являются таковыми по существу, а принадлежат только 1 атомному остову (ядру), который в результате превращается в индивидуальный анион, химически не связанный с противоионом (катионом).

В свою очередь, характер распределения обобществленных (валентных) электронов (ОЭ) в межъядерном пространстве конкретного химического соединения определяется спецификой их локализации (делокализации) через конкретные значения электронной зарядовой плотности $\rho(r)$ в различных точках или на замкнутых изолиниях между ядрами, а также через *положение центра тяжести электронного облака* (ОЭ) в области химического связывания (рис. 27) между ядрами. Возможны следующие варианты предельные варианты локализации-делокализации ОЭ:

1. локализация обобществленных электронов *на отдельных ядрах* ($\text{СОЭ} \rightarrow 0 \%$);

2. локализация *в межъядерном пространстве на линии (оси), соединяющей эти ядра* ($\text{СОЭ} \approx 50 \%$), т.е. на отдельных связях между двумя ядрами:

3. делокализация *в объем межъядерного пространства* ($\text{СОЭ} \rightarrow 100 \%$) между максимальным числом атомных остовов структуры химического соединения. Характеристика специфики межъядерной локализации-делокализации обобществленных электронов возможна на основе современных расчетно-теоретических данных и экспериментальных данных (квантово-химические расчеты и прецизионный рентгеноструктурный анализ), включая оценку степеней ковалентности ($C_{\text{К}}$), металличности ($C_{\text{М}}$) и ионности ($C_{\text{И}}$), которые рассмотрены нами выше. Последние три характеристики химической связи представляют особую ценность, так как являются по существу *дифференциальными*, позволяющими оценить вклад каждой из них в общую копилку соответствующей гомо- или гетероядерной

связи. Причем представляется чрезвычайно важным и логичным оценивать специфику локализации обобществленной электронной плотности конкретной химической связи через три классических ее составляющих, представляющих предельные типы химических связей. В общем виде, их взаимосвязь иллюстрируется рис. 29а.

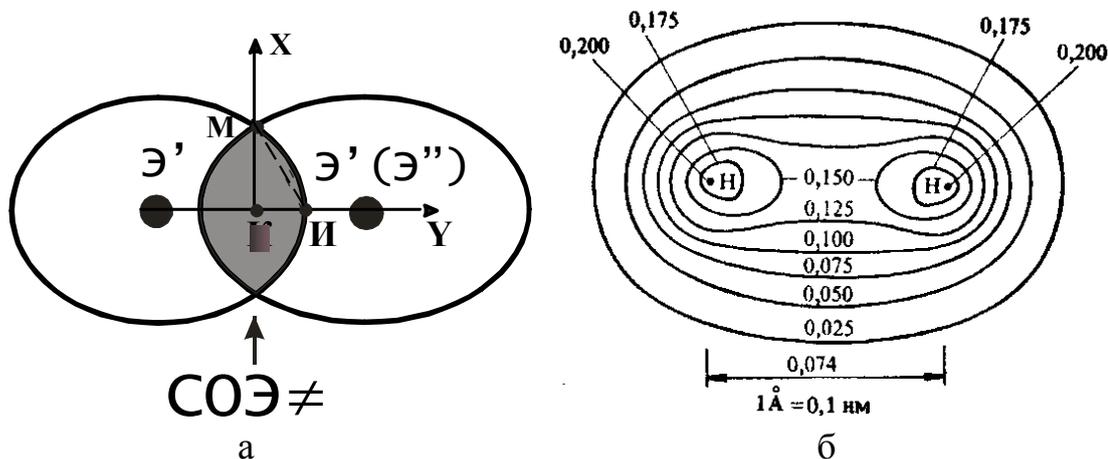


Рис. 29. Плоскостное изображение взаимосвязи ковалентной точка (К), вдоль оси X – металлической (М) и вдоль оси Y – ионной (И) составляющих (компонент) химической связи атомных остовов (ядер) гомо- (Э'-Э'') и гетероядерных (Э'-Э') структур (а) и карта электронной плотности гомоядерной молекулы H_2 (б)

Характер распределения электронной плотности в межъядерном пространстве молекулы водорода достаточно очевидно связан в соотношением ковалентной и металлической компонент связи в соответствии с ее распределением вдоль оси X (рис. 29а).

Формулы и методы оценки C_K и C_M гомоядерных связей будут приведены ниже (разд. 4.2.3.), а для вычисления C_K и C_I гетероядерных связей можно использовать формулы Полинга. Правда сегодня очевидно, что они не учитывают металлическую компоненту гетероядерного взаимодействия, которая в рамках рассматриваемой единой универсальной модели химической связи присутствует в этой связи.

Более сложным вариантом является оценка одновременно всех трех компонент химической связи в соединениях типа интерметаллических. В этом случае возможна следующая последовательность их оценки: вначале рассчитывают C_I , затем определяются полусуммы электроотрицательностей или потенциалов ионизации элементов и определяются относительные доли C_K и C_M , которые затем с учетом C_I пересчитываются в абсолют-

ные. Современное понимание существа металлической составляющей ковалентной связи представляется как степень «размытости» или общее уменьшения электронной плотности δ при ее отклонения по оси X (рис.15), перпендикулярной линии (оси Y), соединяющей центры атомных остовов. Если это так, то логично сделать вывод о наличии этой компоненты и необходимости оценки S_M не только в гомоядерных, но и в гетероядерных химических связях и соединениях. Традиционно эта компонента не оценивается с использованием формул Полинга и других исследователей. Л. Полинг в своих выводах и формулах, сделав упор на определение степени ионности гетеросвязи, не учел возможность и необходимость оценки S_M не только в ней, но и не предложил методики ее учета в гомосвязях. Сегодня можно утверждать, что так как ионная компонента характерна только для гетеросвязей, то металлическая (хотя и является наименее четко определенной в настоящее время по существу) является по своей природе более универсальной.

В связи с такой постановкой вопроса особое значение на данном этапе приобретает разработка корректных методик определения и расчета S_K , S_M и S_I . В общем виде, степень металличности связи увеличивается по мере отклонения электронной плотности δ по оси X , которая может быть определена через соответствующее градиентное уменьшение значений самой δ (по сравнению с исходной, для максимально ковалентной), либо через определение степени отклонения (делокализации) внешней границы облака ОЭ вдоль этой оси. В свою очередь, в гетеросвязи степень ионности может быть определена через соответствующее градиентное увеличение значений самой δ вдоль оси Y (по направлению к более электроотрицательному элементу), либо через определение степени отклонения (локализации) центра тяжести облака ОЭ вдоль этой оси. Методы ее оценки в гетеросвязях приведем ниже.

Под уровнем локализации (делокализации) обобществленных электронов (УЛОЭ) будем понимать уровень их «фиксации» на отдельных атомных остовах (ядрах) или между ними (на отдельных связях). Фактически, при СОЭ = 100% создаются условия для максимальной делокализации обобществленных электронов ($S_M \rightarrow 100\%$) в межъядерное пространство между максимальным числом ядерных остовов конкретной химической структуры, с соответствующим отсутствием их локализации как на отдельных ядрах, так и на отдельных связях. При СОЭ = 0 % имеет место предельная локализация обобществленных электронов ($S_I = 100\%$) на отдельных ядрах электроотрицательных элементов, приводящая, соответственно, к практически полному отсутствию их делокализации (0 %) в межъ-

ядерное пространство других элементов (приводящая в пределе к нулевому их обобществлению между атомными остовами или ядрами и к соответствующей ликвидации химической связи). При $COЭ = 50 \%$ имеет место равновесие между предельной делокализацией ОЭ в межъядерное пространство большинства элементов химической структуры и их локализацией на отдельных ядрах, приводя в их локализации на отдельных связях в межъядерном пространстве двух элементов ($C_K \rightarrow 100 \%$).

В результате C_K характеризует величину относительной локализации обобществленной электронной плотности в межъядерном пространстве на оси Y или линии, соединяющей центры этих ядер в гомо- или гетероядерной химической системе; C_{II} – величину относительной локализации обобществленной электронной плотности на электроотрицательном элементе гетероядерной химической системы; C_M – величину относительной делокализации обобществленной электронной плотности в объем межъядерного пространства гомо- и, видимо, гетероядерной химической системы вдоль оси X .

Обобщив и уточнив данные, на рис. 30 схематично представлен характер распределения электронной плотности (δ) между ядрами в трех предельных типах связи (а точнее между ядрами с преобладанием одной из трех компонент связи).

Данные рис. 30 свидетельствуют о существенной разнице в характере распределения обобществленной электронной плотности между ядрами, химически связанными тремя предельными типами связей. При этом, однако, нужно четко представлять, что если в металлических связях преобладает обменная составляющая, обеспечивающая максимальный обмен электронами между большинством ядерных центров структуры, то в ионных – «обменная» составляющая обеспечивает в большей степени передачу ОЭ от электроположительного элемента к электроотрицательному и электростатическая (кулоновская) составляющая (компонента) становится главенствующей. В преимущественно ковалентных связях эти две компоненты находятся в равновесии.

Типы и характеристики предельных химических связей

Характеристики	Химические связи		
	металлические ($C_M \gg 50\%$)	ковалентные ($C_K \gg 50\%$)	ионные ($C_{И} \gg 50\%$)
I. Элементный состав химического соединения	гомо-(гетеро)-ядерный	гомо-и гетеро-ядерный	гетероядерный
II. Уровень обобществления валентных электронов (УОЭ)	УОЭ $\rightarrow \infty$	УОЭ промежуточный	УЭО $\rightarrow 0$
III. Степень обобществления валентных электронов (СОЭ)	СОЭ $\rightarrow 100\%$ («электронный газ»)	СОЭ $= 50\%$	СОЭ $\rightarrow 0\%$
IV. Уровень локализации (делокализации – УДЭ) обобществленных или валентных электронов (УЛЭ)	УЛЭ <i>минимален</i> как на отдельных ядрах (катионах), так и между ними (на связях). УДЭ $\rightarrow \max$	УЛЭ <i>максимален</i> на отдельных связях между ядрами или положительно заряженными атомными остовами (катионами)	УЛЭ <i>минимален</i> на отдельных связях и одних ядрах (катионах) и <i>максимален</i> на других ядрах, превращая последние в анионы
V. Расстояние между атомами	более дальние, чем ковалентные	в среднем 0,1-0,2 нм (1-2 Å)	более короткие, чем ковалентные
VI. Энергии связей	значительно меньшие, чем ковалентные	до 1000 (1250) кДж/моль	в общем, меньшие, чем ковалентные

При этом во всех трех случаях такая характеристика, как степень обобществления электронов (СОЭ) не теряет своего химического смысла (СОЭ $\neq 0$), так и в случае ионной связи *именно совокупность обобществленных электронов* (принадлежащих в данном случае неравноценно атомным остовам натрия и хлора (рис. 30)) формирует избыточный отрицательный заряд на хлоре (превращая его в анион), обеспечивая специфику

механизма образования ионной связи. Естественно, что в последнем случае СОЭ меньше 50% и стремится к нулю. Реально же СОЭ для химического связывания никогда не может быть равной нулю (рис. 30), так как в этом случае электроны перестают быть обобществленными, а ковалентность этой связи также должна быть равной нулю, что означает факт ликвидации химической связи в целом.

Сравнительная характеристика различных предельных типов химических связей в соединениях приведена в табл. 8.

Данные рис. 29, 30 и табл. 8 позволяют сделать вывод о возможности единой универсальной оценки предельных типов связей через СОЭ, уровень локализации (делокализации) ОЭ, а также соответствующие S_M , S_K , и S_I , которые и обеспечивают возможность создания единой универсальной модели химической связи элементов тонкой структуры материала.

3.4. Оценка способности элементов к образованию различных химических связей, веществ и материалов

Парадокс в попытке ответа на традиционно формулируемый в данном разделе вопрос заключается в том, что реально на практике новые химические соединения получаются, в подавляющем числе случаев, не из индивидуальных атомов (атомного вещества), а из индивидуальных химических веществ в процессе их преобразования при протекании химической реакции. Однако даже если реально эти атомы или атомные частицы (ионы, радикалы и т.д.) образуются лишь в качестве промежуточных метастабильных продуктов процесса преобразования одного химического вещества в другое в результате разрыва химических связей в исходном соединении (химической реакции), нам необходимо знать разницу в их реакционной способности к межуровневому превращению, т.е. разницу в вероятности вхождения в состав химического соединения того или иного конкретного атома или атомной частицы (химического элемента).

Естественно возникает вопрос, каким образом оценить эту способность атома (как вещества, превращающегося в составную часть химического соединения – элемента) и установить разницу в потенции различных атомов к образованию химических связей? Ответ на эти вопросы можно получить, опираясь на положение атома в периодической системе или на такие характеристики атомов, как электроотрицательность (обозначаемых обычно χ , X или ЭО), потенциал ионизации (J), сродство к электрону (F), которые комплексно могут охарактеризовать свойства индивидуальных атомов к большей или меньшей их склонности к отдаче или присоединению электронов.

Периодическая система Д.И. Менделеева традиционно является основой для классификации атомов по их способности к образованию гомоядерных химических связей, металлов и неметаллов на их основе. В общем виде при переходе от элементов, находящихся в правой части периодической системы (внутри периодов) в левую, и от элементов, находящихся в верхней части (внутри групп) вниз, имеет место тенденция к образованию металлов, т.е. к росту металлической составляющей химической связи в гомоядерных соединениях на их основе, с соответствующим уменьшением ковалентной. Однако количественно эти характеристики до последнего времени не определялись, включая установление точного перехода от металлов до неметаллов. Поэтому ниже рассмотрим характеристики и методы оценки этих параметров с соответствующим выходом на Периодическую систему.

3.4.1. Факторы, определяющие реальный тип химической связи

Вышерассмотренные материалы позволяют сделать вывод, что *характер (тип) химической связи определяется прежде всего составом (гомо- и гетероядерный) и природой элементов, ее образующих и соответственно входящих в состав получаемого соединения.*

*В случае гомоядерного состава соединения имеет место образование **металло-ковалентных связей** с минимальной (типа O-O, N-N, Cl-Cl), промежуточной (типа Sb-Sb, Si-Si, C-C и т.д.) долей металличности (C_M) с преобладанием степени ковалентности (C_K), либо **ковалентно-металлических связей** с преобладающей долей металличности над ковалентностью (типа K---K, Ca---Ca и т.д.). Для гомоядерных соединений, характеризующихся приблизительно равным соотношением ковалентности и металличности, характерно свойство полиморфности. К ним обычно относят олово, мышьяк и сурьму. В результате олово может существовать как в виде преимущественно ковалентного макромолекулярного, так и в виде металлического немолекулярного вещества. Причем, при охлаждении металлической β -формы олова ниже 13,7 °C происходит ее медленный переход в преимущественно ковалентную алмазоподобную α -модификацию (серое олово), с соответствующим ростом металлической гомоядерной связи Sn-Sn.*

*В случае же гетероядерного состава соединения обычно принято считать, что имеет место образование прежде всего **ионно-ковалентных связей** (типа Si-O, P-O, C-O, $K^+ \text{---} O^-$, $Ca^+ \text{---} O^-$ и $Na^+ \text{---} Cl^-$) с преобладанием одной из составляющих **или же ионно-ковалентно-металлических связей** (типа Mg---Sn, Mg---Sb, Cu---Au и т.д.) с разным соотношением $C_{и}$, C_K и C_M (%). При этом авторы данного пособия вынуждены выразить сомнение по поводу существования «чисто» ионно-ковалентных гетероядерных связей и соединений без учета металлической составляющей, которая не учитывается формулами Полинга. Отсутствие же ионной компоненты в гомоядерных связях не вызывает сомнения.*

Следующей причиной возможного изменения типа химической связи (а точнее соотношения между основными ее составляющими – компонентами: $C_{и}$, C_K и C_M) является влияние на нее *природы элемента*, в том числе и при сохранении состава. Например, в ряду гомоядерных связей Э-Э (F-F, Cl-Cl, Br-Br, I-I) по мере смены элемента имеет место закономерный рост C_M и уменьшение C_K . Аналогично изменяется соотношение $C_{и}$ и C_K при изменении природы элементов, участвующих в образовании соответствующих гетеросвязей.

Далее следует отметить, что *соотношение основных составляющих связи зависит и от типа химической структуры соединения* (при сохранении элементного состава). Например, переход трехмерной полимерной (алмазной) гомоядерной структуры в двухмерную (графитовую) и далее в одномерную (поликарбеновую или поликарбиновую) сопровождается увеличением C_M (соответственно 35, 41 и 46%) и уменьшением C_K (соответственно 65, 59 и 54%). Логично, что переход от одинарных ковалентных гомоядерных связей (на примере связей C - C) к кратным понижает их ковалентность и соответственно повышает их металличность.

Еще одним *вариантом изменения типа химической связи без изменения состава химического соединения может быть случай изменения соотношения кристаллической и аморфной составляющих структуры вещества*. Например, по Тарасову, переход вещества из кристаллического в аморфное состояние сопровождается увеличением C_K связи. Так для кристаллического кварца связь Si-O характеризуется $C_K \cong 50\%$ и $C_{И} \cong 50\%$, а для стеклообразного кремнезема эта же связь характеризуется $C_K \cong 70\%$ и соответственно $C_{И} \cong 30\%$. В табл. 9 Тарасовым и Бартеневым приведены значения степеней ковалентности ряда кристаллических и аморфных (стеклообразных) систем, рассчитанных на основе эффективного заряда иона кислорода.

В ряде случаев можно предположить, что *изменение температуры окружающей среды и химического вещества, находящегося в ней, также может приводить к изменению соотношения основных составляющих (компонент) химической связи*. Например, при обычных условиях интерметаллические соединения тверды и хрупки (подобно ионным соединениям), но при температуре 70-90 % от их температуры плавления ведут себя как пластичные металлоподобные тела. Основная причина этого, по Ахметову, – возрастание доли металлической (и, видимо, ковалентной, – прим. авторов) связи. В результате можно, видимо, прогнозировать, что с увеличением температуры C_K должна в целом возрасти за счет уменьшения металлической и ионной составляющих связи. В случае же гомоядерных связей можно полагать, что с увеличением температуры ковалентная составляющая должна возрасти, а металлическая – падать. Подтверждением этого служит факт уменьшения электропроводности ряда металлических соединений при повышении температуры. Кроме того, явление сверхпроводимости (которое должно характеризоваться максимальным обобществлением электронов и уровнем металличности химической связи в соединении) проявляется в условиях очень низких (отрицательных) температур.

Эффективный заряд иона кислорода (ед. заряд электрона) и степень ковалентности связей (C_K) некоторых аморфных и кристаллических оксидных систем

Химическое вещество (состав доли по массе)	Эффективный заряд	C_K , %
SiO ₂ кристаллический (кварц)	1,01	50
SiO ₂ стеклообразный (стекло)	0,62	70
GeO ₂ кристаллический	0,96	52
GeO ₂ стеклообразный	0,80	60
B ₂ O ₃ стеклообразный	0,76	62
Многокомпонентное щелочно- силикатное листовое стекло	0,82	59
20Cs ₂ O - 80SiO ₂	0,76	62
20K ₂ O - 80SiO ₂	0,73	64
12Na ₂ O - 88SiO ₂	0,65	67
20Na ₂ O - 80SiO ₂	0,64	68
10Na ₂ O - 10K ₂ O - 80SiO ₂	0,53	74

Следующим *вариантом преобразования типа химической связи* (с сохранением элементного состава) может служить пример ее изменения с преимущественно металлической в твердом агрегатном состоянии для гомоядерных соединений типа Na_{мет}, Li_{мет} в преимущественно ковалентную (с сохранением остаточной металличности) при переходе их в газо- (или паро-) образное водородоподобное молекулярное состояние типа Na₂, Li₂, т.е. *при смене агрегатного состояния*. Обобщая три последних случая влияния температуры и запаса энергии химической системы в целом (аморфность повышает ковалентную составляющую) на соотношение основных составляющих химической связи (за исключением полиморфных переходов), *можно прогнозировать тенденцию роста ковалентной компоненты (с соответствующим уменьшением металлической и ионной составляющих) с увеличением температуры окружающей среды и внутренней энергии химической системы*. Это еще раз подтверждает определяющую фундаментальную роль ковалентной компоненты в возникновении, стабилизации и сохранении специфики и устойчивости химических связей в целом.

Вышеприведенные данные свидетельствуют, что традиционные теоретические подходы теории химической связи в основном основаны на

дифференциации различных типов химического взаимодействия, хотя понятно, что природа ее едина и созрела необходимость направленных усилий по выработке единых теоретических подходов для описания и характеристики химической связи, как целостного явления (включая создание единой ее модели). Особое значение для оценки вклада различных компонент связи в реальное взаимодействие элементов тонкой структуры материала имеют такие характеристики, как электроотрицательность, энергетические характеристики атома и т.д.

3.4.2. Концепция электроотрицательности

Впервые значения электроотрицательности были рассчитаны Л. Полингом, который под электроотрицательностью предложил понимать способность «атомов» в молекуле к удержанию обобществленных («связевых» или валентных) электронов. Предположив, что энергия связи равна теплоте, выделяемой при реакции, он предложил использовать непосредственно тепловые эффекты Q , минуя данные об энергиях связи. Использование значений Q для расчетов основано на том, что большинство элементов в их стандартных состояниях содержат ординарные ковалентные связи. Если же исходные элементы находятся в жидком или твердом состоянии, то кроме энергий ковалентных связей им присущ некоторый запас ван-дерваальсовой энергии. Затем по формуле Полинга (16), извлекая корень из Q и приняв χ водорода равной 2,1, были получены значения электроотрицательностей для большинства элементов (табл. 10).

$$\chi_A - \chi_B = 0,208 \sqrt{Q}. \quad (16)$$

Вслед за Полингом рядом авторов были произведены термомеханические расчеты, из которых можно сделать вывод, что увеличение положительной валентности повышает электроотрицательность атомов.

Другое направление расчета электроотрицательности – исходя из величин ковалентных радиусов. Впервые такой расчет проделал Лиу, предложивший эмпирическую формулу

$$\chi = 0,31 (N+2,6) / r^{2/3} \quad (17)$$

где N – число электронных оболочек атомов, r – ковалентный радиус.

С увеличением электронных слоев эффективный заряд ядра (Z^*) растет и величина N в определенной мере отражает Z^* .

Это положение четко вытекает из формулы Горди, предположившего, что электроотрицательность атома определяется энергией притяжения валентного электрона ядром; он получил, что $\chi \sim Z^*/r$. Приравняв постоянные экранирования всех внутренних электронов, получаем выражение: $\chi = 0,31(n+1)/r + 0,5$ (n – число валентных электронов). Если учесть, что число электронов по существу означает эффективный заряд, то смещение электронного облака в сторону какого-либо атома должно уменьшать эффективный заряд его ядра и, следовательно, электроотрицательность. Притчар и Скиннер попытались улучшить метод Горди путем более строгого вычисления эффективного заряда: $\chi = aZ^*/r + b$ (a и b – константы, характеризующие элементы одного периода). Олред с Роховым разработали комплексный метод расчета, исходя из эффективного заряда и ковалентного радиуса атома:

$$\chi = 0,359Z^*/r^2 + 0,744. \quad (18)$$

В табл. 10 приведены также данные по электроотрицательности элементов, полученные Олред с Роховым.

Малликеном, а затем и Пирсоном предложена шкала абсолютной (орбитальной) электроотрицательности атома, которая определяется как среднее из первого ионизационного потенциала и сродства к электрону для нейтрального атома. Обе последние величины были взяты в электрон-вольтах (эВ), следовательно, и значения абсолютной электроотрицательности получились в электрон-вольтах, в то время как в других шкалах электроотрицательность есть величина безразмерная.

Абсолютные значения электроотрицательностей по данной шкале (от 0 до 10,41) несопоставимы со значениями по шкале Полинга (от 0,0 до 4,0). Видимо целесообразно величины электроотрицательностей по абсолютной шкале (чаще всего называемой шкалой Маликена) относить к характеристике индивидуального атома, а по шкалам Полинга и Олреда-Рохова – к характеристике химически связанного атома. Существует и коэффициент пропорциональности (равный $\sim 2,7$) для перехода от одной к шкале к другой.

Дальнейшее развитие методов определения электроотрицательностей пошло по линии не только отдельных атомов, а целых радикалов. Первая попытка здесь предпринята Притчардом и Скиннером. Другое направление расчетов электроотрицательностей радикалов связано с использованием данных спектроскопии. Так, Белл с сотрудниками установил, что частота связи $\nu = O$ в молекулах типа $O = P-ABC$ линейно зависит от суммы электроотрицательностей радикалов A , B и C ($\lambda = (47,3 - \sum \chi) / 4,933$).

С помощью этой формулы оказалось возможным вывести электроотрицательности различных радикалов при минимальном числе допущений. Впоследствии появились ряд статей по установлению взаимосвязи характеристических частот и электроотрицательностей радикалов. Кэгэрайз установил, что частота связей $C = O$ также линейно зависит от электроотрицательности радикалов, соединенных с углеродом в молекулах типа: $\nu_{cm}^1 = 1536,5 + 48,55\Sigma\chi$. Значения электроотрицательностей углеродных радикалов типа $-C-R_1R_2R_3$ могут быть вычислены по формуле: $\chi = \chi/2 + 1/6(\chi R_1 + \chi R_2 + \chi R_3)$. Электроотрицательность углерода выше, чем водорода, и поэтому накопление ядер водорода в радикале должно сопровождаться повышением отрицательного заряда на ядре углерода и соответственным снижением его электроотрицательности. Наоборот, накопление ядер галогена в радикале повышает положительный заряд и электроотрицательность углерода. Данные Кэгэрайза - прекрасная иллюстрация этих положений теории электроотрицательностей. Однако в этих расчетах никак не учтено влияние колеблющихся атомов. Вызывает также возражение выбор суммы электроотрицательностей, особенно в случае разнородных заместителей, призванный учитывать влияние замещения радикала. Эти соображения учтены в работах Белла и Беллами. Они нашли, что абсорбционный максимум в ультрафиолетовой области у алифатических карбонильных соединений смещается в зависимости от элементов, соединенных с $C = O$ ($\Delta\nu = 10120\Sigma\chi - 47,035$). Частоты колебаний ОН-группы в спиртах линейно зависят от электроотрицательностей составляющих элементов ($\nu = 3750,6 - 54,1\chi$). Для связей Si - C Егоров обнаружил, что частоты колебаний в молекулах типа $Si-R_1R_2R_3R_4$ зависят от электроотрицательностей радикалов, и предложил соответствующую формулу. Однако различные формы зависимости свидетельствуют об их приближенном характере, поскольку в приведенных выше работах не учитывалось агрегатное состояние, изменение которого иногда существенно влияет на характеристические частоты. Кроме того, понятие электроотрицательности имеет смысл, по мнению С.С. Бацанова, лишь для определенного состояния гибридизации и не может учесть специфику внутримолекулярных процессов.

Отношение к электроотрицательности (χ), введенной в 1932 г. Л. Полингом, всегда было неоднозначным. Несмотря на достаточно широкое использование электроотрицательности в химической теории и практике, она всегда считалась относительной и не совсем строгой характеристикой. При этом и сейчас отмечается, что привлекая концепцию электроотрицательности как условной величины, характеризующей относительную способность атома в соединении притягивать к себе связующее электронное

облако, необходимо учитывать следующее: электроотрицательность – не строгая физическая величина, которую можно непосредственно определить; величина электроотрицательности не постоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом; один и тот же атом в данной химической связи иногда одновременно может функционировать и как электроположительный (донор), и как электроотрицательный (акцептор). Кроме того, традиционно значения электроотрицательности (вычисленные Полингом из термодинамических данных молекул) используются в первую очередь для оценки полярности (степени смещения центра тяжести обобществленных электронов в сторону более электроотрицательного атома) связи в молекулярных гетероядерных соединениях, включая определение степени ионности связи в них (рис. 31).

К характеристике гомоядерных связей и соединений этот параметр до последнего времени не применялся. Особо следует отметить, что первоначально электроотрицательность характеризовала способность химически связанного атома притягивать к себе электроны, осуществляющую эту связь (т.е. обобществленные электроны), а позднее эти величины электроотрицательности были распространены «на элементы, точнее, атомы и ионы в свободном состоянии». В целом же критика основывалась и на существовании неэмпирических методов расчета распределения электронной плотности в молекулах. Однако эта теория оказалась жизнеспособной, по Угаю, ввиду следующих основных аспектов:

- формализация электроотрицательности на языке орбитальных свойств атомов делает ее необходимым звеном полуэмпирического описания и моделирования химической связи;

- электроотрицательность позволяет наблюдать отчетливую периодичность и контрастность свойств (электроположительные и электроотрицательные элементы, жесткие и мягкие кислоты и основания), которые являются основными в различии типов химического взаимодействия.

Существование концепции электроотрицательностей Полинга заключается в том, что в рамках аддитивного принципа переход от чисто ковалентной связи к ионной следует рассматривать как результат перехода связывающей электронной пары в обладание (преимущественное, – прим. авторов) одного из атомов. Исходя из квантовомеханической аналогии, Полинг предположил, что энергия одинарной ковалентной связи может быть также разложена на ковалентную и ионную составляющие. Проанализировав энтальпии образования ряда гетероядерных соединений (типа CH_4), Полинг предложил аддитивное соотношение между прочностью гетеросвязи и введенными им термохимическими параметрами отдельных атомов в мо-

лекуле и их электроотрицательностью. В настоящее время существует около 20 различных шкал электроотрицательности, которые основываются на использовании в качестве исходных различных характеристик, однако относительное расположение элементов в них не отличается от шкалы Полинга, где максимальная электроотрицательность $\chi = 4$ (4,1 по Олреду-Рохову) принята для фтора.

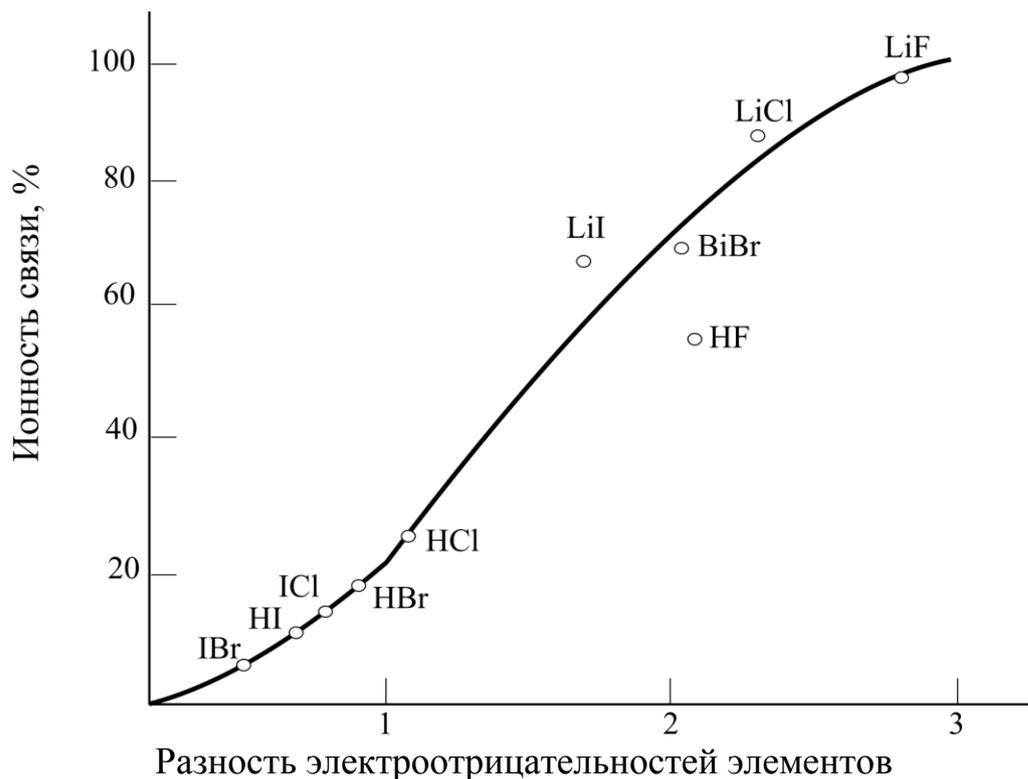


Рис. 31. Влияние разности электроотрицательностей элементов А и Б ($X_A - X_B$) в гетеросоединениях на степень ионности их связи

Данная концепция впервые решила задачу количественной оценки химической связи и явилась одной из наиболее плодотворных ветвей структурной химии. Современные тенденции развития химии характеризуются возрождением, развитием и совершенствованием классических составляющих теории химического строения. Например, сегодня наблюдается вновь возросший интерес к концепции электроотрицательности и попытки ее соотнесения с результатами квантовой химии, что представляется одной из наиболее перспективных и плодотворных тенденций в развитии теоретических основ химии в целом. Отмечается, что:

– χ «это фундаментальное свойство атома притягивать электроны, проявляющееся при образовании (химических связей) молекулы»;

– «Электроотрицательность является универсальным свойством химического элемента, зависящим лишь от его природы и валентного состояния и остающимся неизменным при образовании молекул. Оно настолько фундаментально и неизменно, насколько неизменна химическая природа элемента, его заряд, ядро и масса»;

– «Она хорошо описывает химические и физические свойства различных молекулярных систем».

Подтверждением правильности этих выводов служат и результаты применения шкалы электроотрицательностей и для характеристики соотношения металлической и ковалентной составляющих гомоядерных связей и свойств металлических, промежуточных и молекулярных (моно- и макро-) соединений на их основе.

Развивается концепция групповой электроотрицательности в теории химического строения молекул и квантовой химии. Например отмечено, что орбитальную электроотрицательность любого одновалентного заместителя (состоящего из одного или нескольких атомов) можно проводить как в спектроскопической шкале Малликена, так и в более точной квантовохимической шкале, учитывающей сжатие орбиталей атомов Ван-Флека. Таким образом, классические и современные квантовохимические подходы не только не противоречат, но и дополняют друг друга. А электроотрицательность приобретает новые черты, становясь более конкретной и универсальной характеристикой, позволяющей расширить ее использование на практике. Это касается не только использования электроотрицательности для характеристики структуры и свойств молекулярных (ковалентных) веществ и химических соединений вообще, но и характеристики потенциальной способности атома к образованию различных типов гомо- и гетероядерных химических связей и соединений с соответствующим прогнозом их свойств. Недостатками наиболее широко используемых на практике шкал электроотрицательности Полинга и Олреда-Рохова, ограничивающими их применение и точность значений χ конкретных элементов, являются:

– одинаковые (повторяющиеся) значения χ для целого ряда элементов (что свидетельствует о неучете в этих шкалах индивидуальности различных элементов и их различный вклад в конкретное химическое взаимодействие) ограничивают использование этих шкал для расчета основных компонент химической связи в промежуточных (смешанных) взаимодействиях;

– не удовлетворяющие на современном этапе и по абсолютной величине значения электроотрицательности, рассчитанные по формуле

Олреда-Рохова, ввиду использования при расчетах устаревших данных по эффективному заряду ядер или атомных остовов (Z^*) и не учету в ней металлического радиуса химически связанных атомов.

В свете этих представлений значения χ были уточнены по методике Олреда-Рохова с использованием значений χ по шкале Полинга и уточненных радиусов.

Уточненный вариант значений электроотрицательности элементов Периодической системы, лишенный вышеуказанных недостатков, приведен в табл. 11.

3.4.3. Энергетические и силовые характеристики

Способность атома терять и приобретать электроны, а следовательно, и образовывать химические связи, может быть количественно оценена с использованием их *энергетических и силовых характеристик*.

По А.А. Годовикову, под *энергетическими характеристиками* понимают *величины потенциалов ионизации (табл. 12) и сродства атомов к электрону (табл. 13)*, имеющие размерность энергии в виде e^2/r . Потенциалы ионизации (J) и сродство к электрону (F) характеризуют атом как бы с двух противоположных сторон. J – при отрыве от атома электрона, а F – при его присоединении. Поэтому эти характеристики следует рассматривать отдельно друг от друга. Потенциал ионизации – важнейшая количественная характеристика прочности и устойчивости электронных конфигураций отдельных атомов и образующихся из них ионов. Его определяют обычно как работу, необходимую для отрыва электрона от свободного атома (или иона), находящегося в основном (невозбужденном) состоянии, и удалении его на бесконечно большое расстояние. Сродство к электрону определяют как энергию, выделяемую при присоединении электрона к нейтральному атому.

Под *силовыми характеристиками* (табл. 14, 15) понимаются характеристики атомов и ионов в свободном состоянии, определяющие силу связи валентных электронов с ядром (атомным остовом). Они представляют собой отношение сродства к электрону (в случае нейтрального атома) или n -го потенциала ионизации (в случае катиона) к их орбитальному радиусу и имеют обозначения $\gamma_{орб}$ и γ_r^{n+} . Их размерность – e^2/r^2 .

Потенциалы ионизации (J) – это энергетическая характеристика (ЭХ) атома (или иона), характеризующая прочность его электронных конфигураций и определяемая через работу (энергию), необходимую для отрыва электрона (e^2/r , эВ).

Потенциалы ионизации (J), эВ

АТОМНЫЙ НОМЕР	ЭЛЕМЕНТ	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8	J_9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	H	13,60								
2	He	24,58	54,50							
3	Li	5,39	75,62							
4	Be	9,32	18,21	153,85						
5	B	8,30	25,15	37,92	259,30					
6	C	11,26	54,38	47,86	64,48	391,99				
7	N	14,54	29,60	47,43	77,45	97,86	551,93			
8	O	13,61	35,12	54,98	77,39	113,87	138,08	739,11		
9	F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,12	185,24	935,8	
10	Ne	21,56	41,07	63,5	97,16	126,4	157,3	207,2	239,1	1195,4
11	Na	5,14	47,29							
12	Mg	7,64	15,03	78,2						
13	Al	5,98	18,82	28,44	119,96					
14	Si	8,15	16,34	33,46	45,13	166,73				
15	P	10,55	19,65	30,16	51,35	65,01	220,41			
16	S	10,36	23,4	34,8	47,29	72,5	88,0	280,99		
17	Cl	13,01	23,80	39,9	53,3	67,8	96,6	114,2	348,5	
18	Ar	15,76	27,6	40,90	59,79	75,0	91,3	123,9	143,4	422,6
19	K	4,34	31,81							
20	Ca	6,11	11,87	51,21						
21	Sc	6,56	12,89	24,75	73,9					
22	Ti	6,83	13,57	28,14	43,24	99,8				
23	V	6,74	14,2	29,7	48,0	65,2	128,9			
24	Cr	6,76	16,49	31	(51)	73	90,6	161,1		
25	Mn	7,43	15,64	33,69	(53)	(76)	100	190,24	196,4	
26	Fe	7,90	16,18	30,64	(56)	(79)	103	130	151	234,4
27	Co	7,86	17,05	33,49	(53)	(82)	(109)	133	163	185,9
28	Ni	7,63	18,15	36,16	(56)	(79)	(113)	(143)	168	200
29	Cu	7,72	20,29	36,83						
30	Zn	9,39	17,96	39,70						
31	Ga	6,00	20,51	30,70	64,2					
32	Ge	7,88	15,93	34,21	45,7	93,4				
33	As	9,81	18,7	28,3	50,1	62,9	127,5			
34	Se	9,75	21,5	32,0	42,9	68,3	82,1	155		
35	Br	11,84	21,6	35,9	47,3	59,7	88,6	103,0	193	
36	Kr	14,00	24,56	36,9	52,5	64,7	78,5	111,0	126	234

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
37	Rb	4,18	27,56							
38	Sr	5,69	11,03	43,6						
39	Y	6,38	12,23	20,5	61,8					
40	Zr	6,84	12,92	24,8	33,97	82,3				
41	Nb	6,88	13,90	28,1	38,3	50	110,4			
42	Mo	7,13	15,72	29,6	46,4	61,2	67	131		
43	Tc	7,23	14,87	31,9	(43)	(59)	(76)	(94)	161	
44	Ru	7,36	16,80	30,3	(47)	(63)	(81)	(100)	(119)	192
45	Rh	7,46	15,92	32,8	(46)	(67)	(85)	(105)	(126)	147
46	Pb	8,33	19,42	(33)	(49)	(66)	(90)	(111)	(132)	(155)
47	Ag	7,57	21,48	36,10						
48	Cd	8,99	16,90	44,5						
49	In	5,78	18,86	28,0	58					
50	Sn	7,33	14,6	30,7	46,4	91				
51	Sb	8,64	16,7	24,8	44,1	63,8	119			
52	Te	9,01	18,8	31	38	66	83	149		
53	I	10,44	19,0	33	(42)	71	83	104	182	
54	Xe	12,13	21,2	32,1	(45)	(57)	89	102	126	218
55	Cs	3,89	25,1							
56	Ba	5,81	10,0	37						
57	La	5,61	11,43	19,17						
58	Ce	6,54	12,31	19,87						
59	Pr	5,76	11,54	20,96						
60	Nd	6,31	12,09	20,51						
61	Pm	5,9	11,7	22,0						
62	Sm	5,6	11,4	24,0						
63	Eu	5,67	11,24	25,56						
64	Gd	6,16	12	21,3						
65	Tb	6,74	12,52	21,02						
66	Dy	6,82	12,60	21,83						
67	Ho	6,9	12,7	23,2						
68	Er	6,7	12,5	22,4						
69	Tm	6,6	12,4	23,9						
70	Yb	6,22	12,10	25,61						
71	Lu	6,15	12,0	23,7						
72	Hf	7,0	14,9	(21)	(31)					
73	Ta	7,7	16,4	(22)	(33)	(45)				
74	W	7,98	17,7	(24)	(35)	(48)	(61)			
75	Re	7,87	16,6	(26)	(38)	(51)	(65)	(79)		
76	Os	8,7	17,0	(25)	(40)	(54)	(68)	(89)	(99)	

Продолжение таблицы 12

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
77	Ir	9,2	17,0	(27)	(39)	(55)	(72)	(88)	(104)	(121)
78	Pt	8,96	18,54	(29)	(41)		(75)	(92)	(109)	(127)
79	Au	9,22	20,5	(30)	(44)					
80	Hg	10,43	18,75	34,2						
81	Tl	6,11	20,42	29,8	50					
82	Pb	7,42	15,03	31,93	39,0	69,7				
83	Bi	7,24	19,3	25,6	45,3	56,0	94,4			
84	Po	8,2	19,4	27,3	(38)	(61)	(73)	(112)		
85	At	9,2	10,1	29,3	(41)	(51)	(78)	(91)	(138)	
86	Rn	10,74	21,4	29,4	(44)	(55)	(67)	(97)	(111)	(166)
87	Fr	3,98	22,5							
88	Ra	5,28	10,14	(34)						
89	Ac	5,7	11,5	18,9	(49)					
90	Th	6,9	11,9	18,7	23,6	(65)				
91	Pa	5,60	11,3	20,5	36,4		(84)			
92	U	6,2	12,0	20,5	36,89					
93	Np	5,9	11,7	22,0	38,1					
94	Pu	5,5	11,2	23,5	39,5					
95	Am	5,5	10,9	23,9	41,0					
96	Cm	6,1	11,9	21,0						
97	Bk	6,7	12,4	20,8						
98	Cf	6,7	12,5	21,6						
99	Es	6,8	12,6	22,1						
100	Fm	6,7	12,5	22,5						
101	Md	6,4	12,0	23,1						
102	No	5,8	11,3	24,0						
103	Lr	6,0	11,7	23,1						

Примечание. Приведены лишь потенциалы ионизации валентных и первого предвалентного электронов с точностью не более чем до сотых; в скобках – недостаточно надежные данные.

Конкретные значения силовых и энергетических характеристик атомов и ионов, их взаимосвязь и положение в периодической системе достаточно широко известны и доступны. Наиболее подробно эти характеристики рассмотрены в монографии А.А. Годовикова «Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов» (Наука, 1988), с приведением значений всех характеристик, поэтому основные данные табл. 12-15 взяты из этой работы.

Силловые характеристики для основных катионов (γ_{rn+})
орб

Катион	γ_{rn+} орб	Донорно-акцепторные свойства	Катион	γ_{rn+} орб	Донорно-акцепторные свойства	
1	2	3	4	5	6	
<i>s</i> - и <i>p</i> -элементы Полновалентные катионы			<i>d</i> -элементы Без валентных <i>d</i> -электронов			
Cs ⁺	4,2	Щелочные	Ag ⁺	14,1	Основные ↓ Амфотерные	
Rb ⁺	5,7		Au ⁺	14,6		
K ⁺	7,3		Cu ⁺	24,8		
Ba ²⁺	11,6		Hg ²⁺	31,0		
Sr ²⁺	16,1		Cd ²⁺	33,3		
Na ⁺	18,5		Zn ²⁺	57,7		
Ca ²⁺	22,1	Основные	С валентными <i>d</i> -электронами Полновалентные катионы			
Li ⁺	28,5		Y ³⁺	32,0	Основные	
Tl ³⁺	51,4		Lu ³⁺	37,5		
In ³⁺	58,2		Sc ³⁺	50,2		
Mg ²⁺	61,1		Zr ⁴⁺	56,3		
Pb ⁴⁺	69,9	Амфотерные	Ta ⁵⁺	(76,4)		Амфотерные
Sn ⁴⁺	101,3		Nb ⁵⁺	90,91		
Ga ³⁺	111,2		Ti ⁴⁺	94,8		
Al ³⁺	128,7		W ⁶⁺	(107,0)	Кислотные	
Be ²⁺	131,0		Mo ⁶⁺	123,6		
Sb ⁵⁺	145,7	V ⁵⁺	153,8			
Ge ⁴⁺	175,1	Кислотные	Cr ⁶⁺	217,8	Основные ↓ Амфотерные ↓ Кислотные	
Si ⁴⁺	225,6		Неполновалентные катионы			
As ⁵⁺	254,7		Mo ²⁺	~22,4		
B ³⁺	344,7		Cr ²⁺	39,8		
Se ⁶⁺	349,4		Mn ²⁺	(40,3)		
S ⁶⁺	520,8		Fe ²⁺	44,4		
C ⁴⁺	716,4		Mo ³⁺	44,8		
N ⁵⁺	1254,6		Co ²⁺	49,7		
Неполновалентные катионы			Ru ²⁺	50,7		
In ⁺	[5,3]		Ni ²⁺	55,8		
Tl ⁺	5,8		Rh ³⁺	57,5		
Sn ²⁺	14,6	Ti ³⁺	60,6			
Pb ²⁺	15,2	V ³⁺	69,1			
Sb ³⁺	26,6	Cr ³⁺	77,3			
Bi ³⁺	27,4	Ru ⁴⁺	(80,8)			
As ³⁺	[34,3]	Rh ⁴⁺	82,1			

Продолжение табл. 15

1	2	3	4	5	6
Fe ³⁺	86,3	↓ Кислотные	Yb ²⁺	18,4	
Mn ³⁺	89,6		La ³⁺	23,4	
V ⁴⁺	~110		Ce ³⁺	24,8	
Mn ⁴⁺	137,3		Cd ³⁺	(30,0)	
Экстравалентные катионы			Eu ³⁺	(34,0)	
Au ³⁺	(50,0)		Yb ³⁺	(39,9)	
Cu ²⁺	65,9		Ce ⁴⁺	46,6	
<i>f</i> -элементы			Актиноиды		
Лантаноиды			Th ⁴⁺	38,2	
Eu ²⁺	15,2		U ⁴⁺	45,5	

$\Upsilon_{\text{орб}} n_+$ – отношение *n*-го потенциала ионизации к орбитальному радиусу ($r_{\text{орб}}$), e^2/r^2 .

Примечание. Величины $\Upsilon_{\text{орб}} n_+$ в круглых скобках вычислены, исходя из недостаточно надежных величин J_n , в квадратных – с использованием не $\Upsilon_{\text{орб}} n_+$, а орбитальных радиусов остовов с соответствующими подблочками [Waber, Cromer, 1965].

Связь между F и $r_{\text{орб}}$ элементов и ее влияние на структуру и свойства металлических и неметаллических соединений приведена на рис. 32. Влияние суммарного атомного номера ΣZ и разности силовых характеристик $\Delta\Upsilon_{\text{орб}}$ на тип химической связи и структура гетероядерных веществ $A^N B^{S-N}$ показано на рис. 33.

ляющей (К, И или М) смешанного типа связи. То есть тип химической связи, указанный последним, является преобладающим в данном смешанном варианте (например, ковалентная компонента -К в МК преобладает над металлической -М). Однако реальное существование таких вариантов (из 12 выше перечисленных) как МИ и ИМ, без наличия ковалентной составляющей, представляется невозможным. Это связано с современным пониманием того, что металлическая и ионная компоненты химического взаимодействия представляются как бы «отклонением» от «истинно химической» – ковалентной связи, характеризуемой максимальной локализацией обобществленных электронов в межъядерном пространстве на линии (оси) соединяющей ядра. Кроме того, необходимо задуматься и о наличии (или отсутствии) металлической компоненты связи в любом типе (а не только в интерметаллидах) гетероядерного взаимодействия.

3.4.4.1. Гомоядерные связи

Этот тип связи сегодня наименее изучен как качественно, так и количественно. Парадоксальность этой ситуации подтверждается давно назревшей необходимостью учета характеристик гомоядерных металлических связей в теории древней по происхождению металлохимии и внешней доступности этого типа связи при анализе периодической системы Д.И. Менделеева, которая и иллюстрирует, в первую очередь, взаимосвязь природы атома с его способностью к образованию гомоядерных металлических и неметаллических (ковалентных) соединений. Кроме того, этот тип связи представляется более «простым» для моделирования ввиду отсутствия необходимости учета степени смещения электронной плотности в сторону одного из гетероэлементов.

Так, Полинг в своей фундаментальной монографии «Природа химической связи» отмечает: «Имеется несколько рядов аналогичных веществ, связи в которых являются промежуточными между чисто металлической и чисто ковалентной связями. Например, в ряду углерод (алмаз), CSi, (карборунд), кремний, германий, олово (серое)»... «металлические свойства проявляются впервые у карборунда и затем увеличиваются». Правда вызывает сомнение правомочность включения в этот ряд гетероядерного соединения CSi и возможности сравнения с ним металлических свойств других веществ, так как для связи C-Si необходим учет ее ионной составляющей. Известно, что в ряду соединений р-элементов (внутри групп P-Vi и S-Te (Po)) постепенно исчезают ярко выраженные признаки слоистости или цепочечности ковалентных структур и намечается переход от типично ковалентных структур к полуметаллическим. Анализ «межатомных» расстоя-

ний в гомосоединениях атомов некоторых *p*-элементов V, VI, и VII групп периодической системы показал, что внутри групп (As, Sb, Bi), (S₈ – ромб, Se-метал., Te), (Cl₂, Br₂, I₂) при переходе сверху вниз происходит уменьшение разницы (выравнивание) расстояний между химическими элементами внутри соединений и между ними. Что свидетельствует о преобразовании ковалентных связей в металлические (или увеличение доли металличности). Например, в случае полуметаллического висмута эта разница составляет лишь 12%, что говорит о значительно металлическом типе химической связи между его элементами во всех направлениях кристаллической решетки. В случае же низкомолекулярных двухатомных галогенов речь идет о потенциальной металличности их гомосвязи (т.е. «степени размытости» – степени делокализации) электронного облака по оси металличности *X*, перпендикулярной линии, соединяющей ядра этих соединений. В результате «степень размытости» – металличности гомосвязи увеличивается в ряду хлор-бром-йод, которая реально может обеспечить увеличение уровня межмолекулярного ван-дер-ваальсового взаимодействия в этих соединениях (как остаточного от внутримолекулярного-химического) и объяснить возможность существования брома в н.у. в жидком, а йода в твердом (черно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском) конденсированных состояниях (в отличие от газообразного хлора).

Подобным же образом в переходных металлических соединениях (типа железа, меди, золота и т.д.) следует ожидать смешанный ковалентно-металлический характер гомоядерного взаимодействия. В результате картина распределения электронной плотности в них обнаруживает заметные отклонения от сферичности по сравнению с алюминием (рис. 23). В результате появляется избыточная электронная плотность по линиям связи между ядрами, что указывает на определенную долю направленного (т.е. ковалентного) гомоядерного взаимодействия в этих металлических соединениях. Особенно отчетливо и достоверно факт появления «мостиков» накопления электронной плотности вдоль линии связи установлен на примере гомосоединений IV группы, в том числе, для кремния и углерода (рис. 18, 22).

В табл. 16 приведены длины и энергии некоторых гомоядерных связей соединений, находящихся в газообразном состоянии. Данные табл. 16 в основном подтверждают вывод о прямой зависимости энергии гомосвязи от ее длины (понимаем и ее зависимость от величин металличности-ковалентности). Выпадение из этого ряда фтора объясняют возникновени-

ем у хлора, брома и йода за счет вакантных d -орбиталей двух дополнительных донорно-акцепторных π -связей. Однако имеются также данные, где энергия связи F-F равна 268 кДж/моль и, соответственно, не противоречит установленной общей линейной зависимости длины и энергии гомоядерных связей от изменения соотношения металличности и ковалентности. По Полингу, энергия одинарных гомоядерных связей F-F также превышает энергию связи Cl-Cl (соответственно 63,5 и 57,8 ккал/моль) и об этом же говорят данные других авторов по монотонному росту энергии ионизации элементов, образующих биядерные молекулы, приведенные в табл. 16. Данные результаты совпадают с квантово-химическими заключениями, утверждающими, что «делокализация системы (электрона) ослабляет энергию кинетического давления... В результате притяжение к ядрам более эффективно в том случае, когда электронная плотность «вытягивается» (локализуется, – прим. авторов) в потенциальной яме возле двух ядер...»

Еще более адекватное выявление взаимосвязи влияния степени металличности (ковалентности) на длину и энергию гомоядерных связей возможно получить при сравнении их в том случае, когда они связывают одинаковые элементы. Например, связь Li-Li в биядерной молекуле Li_2 характеризуется повышенной степенью ковалентности (преобладание степени ковалентности над металличности), длиной связи 2,67 Å и энергией 54,5 кДж/моль (13 ккал/моль, умноженных для перевода в кДж на коэффициент 4,19). Но в металлическом литии связь Li-Li имеет длину уже 3,03 Å, что говорит о ее ослаблении. При этом она приобретает свойства многоцентровой (объединяющей сразу 14 ядер лития, восемь – на расстоянии 3,03 Å и шесть – на расстоянии 3,48 Å) с преобладанием металличности. В результате она сильно делокализована (или раздроблена для связи одновременно 14 ядер) и ее полная энергия возрастает лишь до 163 кДж/моль. В результате в молекуле Li_2 для связи двух ядер Li необходимо 54,5 кДж/моль, а энергия взаимодействия этих же двух ядер с учетом только 8 ближайших элементов в металлическом литии составляет (163:4) величину порядка 41 кДж/моль. Таким образом, однозначно подтверждается вывод, что *с увеличением степени металличности в гомоядерных соединениях увеличивается длина межъядерной связи и уменьшается энергия этой связи.*

Длина и энергия некоторых гомоядерных связей

Соединение	Длина, Å	Энергия, кДж/моль
H ₂	0,74	435
Li ₂	2,67	107
Na ₂	3,08	71
K ₂	3,21	50
F ₂	1,42	159 (268)
Cl ₂	2,00	242
Br ₂	2,29	192
I ₂	2,67	150

Анализ рядов гомосвязей C-C, Si-Si, Ge-Ge, Sn-Sn, Cl-Cl, S-S, P-P, Br-Br, Se-Se, As-As, Li-Li, Na-Na и т.д. показал, что равновесная энергия одинарной гомоядерной связи (E , ккал/моль) находится в достаточно простой линейной зависимости от ее длины (R , Å) в виде следующего приближенного уравнения

$$E = -38R + 136. \quad (19)$$

Энергия кратной связи обычно не является простым произведением энергии одинарной связи и кратности. Например, энергия разрыва связей (в ккал): C - C составляет 83, C = C – 141, а C ≡ C – 187. Можно видеть, что π-связь заметно слабее σ-связи, причем вторая π-связь слабее первой.

Изменение энергии связи в зависимости от изменения межъядерного расстояния ΔR можно оценить с помощью функции Морзе

$$\Delta E(R) = D(1 - e^{-\sigma \Delta R})^2 \quad (20)$$

где D – энергия диссоциации ($D_0 = -E_0$), $\sigma = \sqrt{k/2D}$, где k – силовая константа связи, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна квадрату длины связи: $k = m/R_0^2$ (в так называемом гармоническом приближении).

Итоги вышерассмотренного свидетельствуют о необходимости разработки современных качественных и количественных методов оценки вклада металлической и ковалентной составляющих в гомоядерное взаимодействие, с целью определения их влияния на длину и энергию.

Общепринято, что металличность гомосвязей при перемещении элемента внутри групп периодической системы сверху вниз растет. Годовиков показал, что с увеличением суммарного атомного номера соединения происходит увеличение степени металличности связи. Однако до последнего времени не было известно не только ни одной попытки по количественной оценке степени металличности конкретных химических связей, но даже не был ясен химический смысл этой важнейшей характеристики и компоненты смешанных типов взаимодействия.

Количественная оценка металличности гомоядерных связей с использованием электроотрицательности и потенциала ионизации.. Авторами впервые в 1991 г. была предложена методика оценки степеней металличности (C_M) и ковалентности (C_K) гомоядерных связей, основывающаяся на допущении 100 % ковалентности связи фтор-фтор. В результате получены следующие формулы для расчета C_M и C_K через электроотрицательность (χ) и потенциал ионизации (J_1):

$$C_K = J_1 \cdot 100/17,42 = 5,74 \cdot J_1, \quad \% \quad (21)$$

где 17,42 – первый потенциал ионизации (J_1) атома фтора

$$C_K = \chi \cdot 100/4,0 = 25 \cdot \chi, \quad \% \quad (22)$$

где 4,0 – электроотрицательность атома (χ) фтора.

$$C_M = 100 - C_K, \quad \% \quad (23)$$

Характеристика влияния типа гомоядерной связи на ее энергию и структуру металлических и неметаллических материалов приведена в табл. 17.

Примечания:

1. Структуры: М – мономерная (молекулярная), Л – линейная, С – слоистая или разветвленная, Т – трехмерная макромолекулярная и металл – металлические структуры.

2. Элементы, изображенные курсивом (например, *Sn*), могут образовывать вещества и материалы не только в неметаллической ковалентной (полимерной), но и в металлической модификации, а подчеркнутые элементы (типа Li), только в металлической форме.

3. По данным В.Б. Толстогузова, существует полимерная и металлическая модификации *Bi*.

4. Степени ковалентности гомосвязи (графа 9) рассчитаны по формулам $C_K = 5,74 \cdot J_1, \%$ или $C_K = 25 \cdot X, \%$ (данные в скобках).

Значения C_K и C_M гомоядерных связей, полученных по формулам (21), (22) и (23), различаются несущественно (табл.17), поэтому возможно использование обоих вариантов. Понимая необходимость введения в них коэффициентов (κ), учитывающих природу элемента (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-) и особенности его электронной конфигурации нами (авторами совместно с аспирантами и студентами И.В. Кудрявцевой и Е.А. Никифоровой) в 1997 г. эти формулы были уточнены. Для этого были выбраны самые электроотрицательные среди *s* - (H), *p* - (F), *d* - (Au) и *f*-элементов (Pa), учтены их электроотрицательности χ и первые потенциалы ионизации J_1 и подставлены в формулу:

$$\kappa = (5,74 \cdot J_1) / \chi \quad (24)$$

из которой получены следующие коэффициенты:

1. $\kappa_s = 35,5$ для *s*-элементов; 2. $\kappa_p = 25,12$ для *p*-элементов;

3. $\kappa_d = 22,05$ для *d*-элементов; 4. $\kappa_f = 21,4$ для *f*-элементов.

Составляющая J_1/χ характеризует элементы относительно их внешнего заполнения *s*-, *p*-, *d*-, *f*-орбиталей, а составляющая 5,74 – относительно всей периодической системы в целом. В результате формула (21) принимает следующий вид:

$$C_K = \kappa_{s,p,d,f} \cdot \chi, \%. \quad (25)$$

В табл.18 приведены результаты различных методов оценки компонент гомоядерных связей элементов.

C_M^* (квант. хим. расчет) – получена в результате аппроксимации полинома второго порядка через три точки (1) $F_2 = 0 \%$; (2) $Sb_2 = 50 \%$; (3) $In_2 = 66,8 \%$ металличности.

Несмотря на внешнюю простоту и определенную условность полученных формул (21)-(25), они впервые позволили количественно оценить гомоядерные связи (через C_K и C_M), влияние каждой из этих составляющих на такие характеристики связи, как длина и энергия (и даже уровень меж-

молекулярного взаимодействия), а также объяснить (традиционные и обнаружить новые) и прогнозировать определенные свойства химических гомоядерных соединений. Например, по новому предстали характеристики связи углерод-углерод (которая до этого традиционно рассматривалась как чисто ковалентная, а оказалась приблизительно на 35% металлической). Удалось связать их со свойствами гомоядерных (карбоцепных) макромолекул различной мерности без обрамляющих групп и материалов на их основе (алмаз, графит, карбен-карбин), в том числе по новому вскрыть причину электропроводящих свойств графита (табл.19). Степень металличности (S_M) связи С-С в графите (41%) значительно выше, чем аналогичная характеристика в алмазе.

Таблица 18

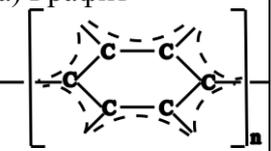
Степени металличности (S_M) гомосвязи различных элементов, полученные различными методами

Би-ядерное соединение элемента	Потенциал ионизации J_1 , эВ	S_M через J_1 , %	χ	S_M через χ , %	Момент первого порядка	S_M^* квант. хим. расчет, %
F	17,42	0,0	4,0	0,00	0,4970	0,00
Cl	13,1	24,8	3,0	25,00	0,7580	25,61
Br	11,84	32,0	2,8	30,00	0,8893	37,18
I	10,44	40,1	2,5	37,50	0,8087	30,18
O	13,61	21,9	3,5	12,50	0,5160	1,98
S	10,36	40,5	2,5	37,50	0,9783	44,53
Se	9,75	44,0	2,4	40,00	1,1416	56,96
Te	6,11	64,9	2,1	47,50	1,3543	71,13
N	14,54	16,5	3,0	25,00	0,5792	8,44
P	10,55	39,4	2,1	47,50	1,1208	55,46
As	9,81	43,7	2,0	50,00	1,1095	54,63
Sb	8,64	50,4	1,9	52,50	1,0479	50,00
C	11,26	35,4	2,5	37,50	0,7020	20,41
Si	8,15	53,2	1,8	55,00	1,2276	62,96
Ge	7,88	54,8	1,8	55,00	1,2514	64,56
Sn	7,33	57,9	1,8	55,00	1,2812	66,51
B	8,3	52,4	2,0	50,00	0,7911	28,62
Al	5,98	65,7	1,5	62,50	1,1537	57,83
Ga	6	65,6	1,6	60,00	1,6873	77,42
In	5,78	66,8	1,7	57,50	1,3002	67,74

Далее с использованием принципа аддитивности нами разработана методика оценки влияния обрамляющих групп на характеристики углерод-углеродных связей в карбоцепных макромолекулах, на основе чего впервые показано, что в процессе полимеризации углеводородных мономеров связь углерод-углерод повышает свою ковалентность, с соответствующим уменьшением ее металличности, что сопровождается изменением ее характеристик и, следовательно, свойств вновь образующегося высокомолекулярного соединения.

Таблица 19

Влияние специфики химической связи на структуру и свойства гомосоединений углерода

Гибридизация углерода и тип структуры его гомополимеров	X атома углерода	$C_K (C_M)$ связи C-C, %	Межъядерное расстояние, нм	Энергия связи C-C, кДж/моль	Характерные свойства
1. sp^3 , трехмерная а) Алмаз - $[-C-]_n$ - б) Лонсдейлит (стр-ра вюрцита)	2,60 (2,55)	65(35)	0,155	330	1. Бесцв., прозр. в-во. 2. $\rho = 3,0-3,5$ г/см ³ . 3. Ди-электрик. 4. Химически неактивен.
2. sp^2 Двумерная слоистая а) Графит  б) Фуллерены – шарообразные молекулы C ₆₀ , C ₇₀ и др., построены из 5- или 6-членных углеродных циклов	2,37	59(41)	0,143	564	1. Черное или с металлическим блеском непрозрачное вещество. 2. Плотность 2,1-2,5 г/см ³ . 3. Металлическая проводимость. 4. Химически активнее алмаза
3. sp Одномерная линейная а) $[-C\equiv]_n\equiv$ б) $=[C=]_n=$ Карбен и карбин	2,14	54(46)	0,128	750	1. Черное непрозрачное вещество. 2. Плотность 1,9-2,0 г/см ³ (2,68-3,30). 3. Полупроводник (п/п).

Взаимосвязь степени ковалентности (металличности) с длиной и энергией гомоядерных связей основных цецеобразующих *p*-элементов иллюстрируется данными табл. 20, полностью подтверждающими обнаруженные выше закономерности.

Таблица 20

Характеристика гомоядерных связей основных
цецеобразующих элементов

Группа	Химич. элемент	$r_{\text{ванд}}$, нм	C_K/C_M , %	$r_{\text{ков}}$, нм	$r_{\text{ванд}}/r_{\text{ков}}$	Энергия, кДж/моль
IV	C	0,157	64,6(65)/35,4	0,077	2,04	344
	Si	0,197	46,0(45)/54	0,117	1,68	187
	Ge	0,202	45,0(45)/55	0,122	1,66	157
	Sn	0,220	42,0(45)/58	0,140	1,57	143
V	P	0,190	60,6(55)/39,4	0,110	1,73	217
	As	0,200	56,3(52,5)/43,7	0,121	1,65	134
	Sb	0,220	49,6(47,5)/50,4	0,141	1,56	126
VI	S	0,185	59,5(65)/40,5	0,104	1,78	266
	Se	0,200	56,0(62,5)/44	0,117	1,71	184
	Te	0,220	1,7(52,5)/48,3	0,137	1,61	168

Примечание. 1. $r_{\text{ванд}}$ – ван-дер-ваальсовый радиус (расстояние от центра ядра атома до внешней части электронной оболочки). 2. $r_{\text{ков}}$ – ковалентный радиус одинарной связи (расстояние от центра химически связанного ядра до среднего положения обобществленной и поделенной электронной пары). 3. C_K – степени ковалентности связи (рассчитанные через потенциал ионизации и в скобках через электроотрицательность). 4. $r_{\text{ванд}}/r_{\text{ков}}$ – величина, характеризующая относительную длину гомосвязи (с ее ростом связь укорачивается).

Из данных табл. 20 следует, что с ростом металличности длина связи растет, а энергия падает.

Количественная оценка металличности гомоядерных связей с использованием квантово-химических расчетов. Несмотря на значительный прогресс в области квантово-механических расчетов молекул, использование более простых и наглядных подходов также имеет смысл, облегчая интерпретацию и совершенствование методологии изложения наиболее общих взглядов на специфику природы химической связи.

Для решения поставленной задачи возможно использование квантово-химических расчетов методом Хартри-Фока-Рутана (МО ЛКАО) в приближении РМЗ. Для систем с открытыми оболочками использовалась не-

ограниченная версия метода Хартри-Фока. В зависимости от типа молекулы рассчитывались основные электронные состояния с конфигурацией соответствующей спиновой мультиплетности 1 и 3 (синглеты или триплеты). Для количественного определения степени металличности химической связи в биядерной молекуле необходим анализ распределения электронной плотности вдоль оси X (рис. 29), перпендикулярной линии, соединяющей ядра А и В димерной молекулы. В качестве возможных конкретных количественных критериев степени для определения степени металличности были предложены два основных варианта: центр тяжести зарядовой плотности электронного облака в межъядерном пространстве (область химического связывания) или его смещение (включая вариант смещения центра тяжести половины электронного облака), определяемое через момент первого порядка M_1 и дисперсия D плотности электронного распределения $P(x)$ вдоль оси X . Представляло интерес сравнить полученные по данной методике результаты с данными по степени металличности (и ковалентности) гомоядерных связей, рассчитанных и приведенных нами в работах на основании формул (21) - (25) через электроотрицательность и потенциал ионизации (табл.17).

Эти данные приведены в табл. 18. При этом по аналогии с ранее предложенной методикой в квантово-механических расчетах за 100% ковалентность был принят $M_1(x)$ – момент первого порядка для гомосвязи F_2 (0,4970 Å).

Анализ данных табл. 18 говорит об определенном совпадении данных по степеням металличности гомосвязей, полученных по ранее предложенным подходам и формулам через электроотрицательность и потенциал ионизации, и результатами приведенных выше квантово-химических расчетов. При этом, однако, для таких гомосвязей, как В-В, С-С, О-О и N-N данные квантово-химических расчетов заметно отличаются от результатов, полученных при использовании χ и I_1 . Учитывая свойства этих веществ и материалов, можно сделать вывод, что традиционные химические подходы (основанные на использовании электроотрицательности – χ и первого потенциала ионизации- J_1) с учетом химической практики подчас не только не уступают квантово-механическим, но подчас более адекватно описывают абсолютную величину и характер изменения степени металличности рассмотренных выше гомосвязей и материалов на их основе. В целом же приведенные выше данные свидетельствуют о перспективности тенденций развития современной теории химического строения с опорой на симбиоз классических и квантово-химических теоретических подходов, с обязательным учетом богатейшего массива фактических данных, накоп-

ленных экспериментальной химией, но не систематизированных к настоящему времени.

3.4.4.2. Гетероядерные связи

Ионно-ковалентные промежуточные связи, образующиеся в гетероядерных соединениях, являются наиболее распространенными в реальной жизни (природе и технике), а следовательно, они более изучены как на качественном, так и на количественном уровне.

Существует много математических выражений для оценки ионности гетероядерных связей (i). Известна формула расчета степени ионности связи через дипольный момент (μ), равный произведению эффективного заряда (q) на длину связи (d)

$$i = q/e \cdot 100 \% = \mu_{\text{эксп}}/\mu_{\text{ион}} \cdot 100\%. \quad (26)$$

В табл. 21 приведены характеристики дипольных моментов галогеноводородов (μ), раскрывающие их взаимосвязь с ионностью (μ/er_0), волновым числом (ω), межъядерным расстоянием (r_0) и энергией (E) соответствующих гетероядерных связей, меняющихся для приведенных в этой таблице гетеросоединений симбатно.

Таблица 21

Характеристики некоторых гетероядерных связей

Галогеноводороды	μ , 10^{-29} Кл·м	r_0 , нм	μ/er_0 (%)	Волновое число, ω , см^{-1}	Энергия, E , кДж/моль
H-F	0,66	0,092	0,45 (45)	3935	564,3
H-Cl	0,34	0,128	0,17 (17)	2886	430,5
H-Br	0,26	0,143	0,12 (12)	2553	364
H-I	0,13	0,162	0,05 (5)	2233	297

Ионность можно определить на основе экспериментально полученных значений дипольных моментов

$$i = \mu/e \cdot l_0 = e \cdot l_{\text{дип}}/e \cdot l_0 = l_{\text{дип}}/l_0, \quad (27)$$

где μ – дипольный момент молекулы, e – заряд электрона ($e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE), $l_{\text{дип}}$ – расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле, l_0 – межъядерное расстояние (длина связи).

Данная формула имеет следующие недостатки: ионность нелинейно изменяется с изменением межъядерного расстояния l_0 , так как чем более ионной является связь, тем труднее сжатие электронных оболочек; с увеличением ионности связи ее длина уменьшается по сравнению с l_0 .

Основываясь на этих подходах, Полинг не пошел по пути Малликена для определения значений электроотрицательности. По Полингу, энергия диссоциации (Д) гетеросоединения А - В должна быть больше полусуммы энергий диссоциации, составляющих его А и В в отдельности. Эта разница Δ определяется следующим уравнением

$$\Delta = D_{(A-B)} - 1/2 (D_{(A-A)} + D_{(B-B)}). \quad (28)$$

Анализ экспериментальных данных привел Полинга к выводу, что атомы могут характеризоваться относительными значениями электротрицательности (ОЭО или χ), разность которых для конкретного соединения будет равна $0,102 \sqrt{\Delta} = \sqrt{\Delta} / 96,485$ эВ. В табл. 22 приведены некоторые характеристики гетероядерных связей.

Таблица 22

Характеристики некоторых гетеросвязей

Связь	Si - H	Br - H	C - O	As - Cl	S - Cl	F - Cl	Br - I
Δ	8,78	52,5	96,9	99,5	22,1	65,6	7,1
$0,102 \sqrt{\Delta}$	0,30	0,74	1,00	1,01	0,58	0,82	0,27
$X_A - X_B$	0,3	0,7	1,0	1,0	0,5	0,9	0,3

Чем дальше отстоят два элемента один от другого по шкале электроотрицательностей, тем больше степень ионности связи между ними. При значении $\Delta\chi = 1,7$ ионность достигает примерно 50 %. Существует также следующие два правила Фаянса для предсказания ионного характера связи. Связь будет преимущественно ионной: 1) если заряды образующихся ионов невелики (например, NaCl, Na^{+1} и Cl^{-1}); 2) если радиус катиона велик (например, у щелочных металлов), а радиус аниона мал (например, у галогенов).

Логарифмическая зависимость атомных электроотрицательностей от порядкового номера элемента (Z) свидетельствует, что с ростом порядкового номера Z электроотрицательность атома элемента уменьшается в подгруппах Ia, IIa, IIIб, IVб, Vб, VIб, VIIб. Отметим, что такой характер изменения электроотрицательности подтверждает общепринятое мнение о росте степени металличности гомоядерной связи по мере перемещения атома

внутри групп Периодической системы сверху вниз. Кроме того, эти данные свидетельствуют о возможности прогнозирования монотонного изменения соотношения ионности и ковалентности при последовательном использовании комбинаций гетероатомов элементов различных групп.

В итоге, опираясь на исходные знания ионностей галогенидов, рассчитанных по значениям дипольных моментов, Полинг построил эту эмпирическую зависимость в следующем виде:

$$C_{\text{И}} = 1 - e^{-0,25(X_{\text{А}} - X_{\text{В}})^2}, \quad (29)$$

где $C_{\text{И}}$ – степень ионности связи (i) в %, $X(\chi)$ – электроотрицательность.

Позднее коэффициент 0,25 в формуле (29) был уточнен Полингом и заменен на 0,18. Иногда в этой формуле $(X_{\text{А}} - X_{\text{В}})^2$ обозначается ΔX^2 . В результате формула (29) приобретает вид

$$C_{\text{И}} = 1 - e^{-0,18\Delta X^2}. \quad (30)$$

Приблизительное соотношение между разностью электроотрицательностей и степенью ионности гетеросвязи по Полингу показано в табл. 23.

Таблица 23

**Соотношение между разностью электроотрицательностей
и степенью ионности связи**

$x_{\text{А}} - x_{\text{В}}$	Степень ионности связи %	$x_{\text{А}} - x_{\text{В}}$	Степень ионности связи %	$x_{\text{А}} - x_{\text{В}}$	Степень ионности связи %	$x_{\text{А}} - x_{\text{В}}$	Степень ионности связи %
0,2	1	1,0	22	1,8	55	2,6	82
0,4	4	1,2	30	2,0	63	2,8	86
0,6	9	1,4	39	2,2	70	3,0	89
0,8	15	1,6	47	2,4	76	3,2	92

Несмотря на наличие множества шкал электроотрицательностей, они в итоге практически равнозначны, т.е. шкала Полинга самодостаточна практически в большинстве случаев. При этом основными ее недостатками являются повторяющиеся значения электроотрицательности и завышенные ее значения для переходных (d -) элементов. Это в частности приводит к получению одинаковых значений $C_{\text{К}}$ и $C_{\text{И}}$ для различных гетеросвязей (табл.24).

Данные по $C_{\text{И}}$ некоторых одинарных гетероядерных элементооксидных связей цепеобразующих элементов и их влиянию на длину и энергию связи приведены в табл. 24.

**Характеристика некоторых одинарных гетероядерных
элементооксановых связей цецеобразующих элементов**

Группа	Связь Э-О	$C_K(C_{И}),$ %	Длина $L,$ нм	$\frac{r_{\text{ванд(Э)}} + r'_{\text{ванд(О)}}}{r_{\text{ков(Э)}} + r'_{\text{ков(О)}}$	Энергия, кДж/моль
IV	C-O	84(16)	0,133	2,08	337
	Si-O	59(41)	0,183	1,84	432
	Ge-O	59(41)	0,188	1,82	385
	Sn-O	59(41)	0,206	1,75	378
V	P-O	70(30)	0,176	1,88	360
	As-O	67(33)	0,187	1,82	311
	Sb-O	67(33)	0,207	1,74	348
VI	S-O	84(16)	0,170	1,91	298
	Se-O	80(20)	0,183	1,86	275
	Te-O	70(30)	0,203	1,77	326

Примечания: 1. Длины связей элемент-кислород рассчитаны исходя из аддитивности атомных (ковалентных) радиусов; $L = r_{\text{ков(Э)}} + r_{\text{ков(О)}}$. 2. Ковалентный радиус кислорода $r_{\text{ков(О)}} = 0,066$ нм. Исходя из некорректности прямого сравнения изменения L при изменении степеней ковалентности (металличности) в вышеприведенной таблице для этого предложено соотношение $r_{\text{ванд}}$ и $r_{\text{ков}}$. Таблицы представлены Р.О. Сироткиным.

Так же, как и электроотрицательность, степень ионности может быть рассчитана и по другим формулам. Например, по Некрасову – формула (31) или Сандерсену – формула (28):

$$C_{И} = (E_A - E_B) / (E_A + E_B), \quad (31)$$

где E_A и E_B – электросродство к электрону атомов А и В.

$$C_{И} = (OC_{AB} - OC_A^0) / (OC_{A^+}^* - OC_A^0) \cdot 100 \%, \quad (32)$$

где OC_{AB} , OC_A^0 , $OC_{A^+}^*$ – отношение стабильности молекулы АВ, атома A^0 и иона A^+ .

Известно также эмперическое уравнение Ханнея-Смайса

$$C_{И} = 0,16 \cdot \Delta X + 0,035 \Delta X^2. \quad (33)$$

Относительно недавно предложен еще один метод расчета ионности связи, основанной на учете корреляции относительной разности электроотрицательностей с экспериментальными величинами полярности, рассчитанными по дипольным моментам.

Рассчитанные по этой формуле значения степени ионности, по мнению авторов, обеспечивают более точную связь с энергией связи.

$$C_{\text{и}} = \Delta X / X_{\text{max}}. \quad (34)$$

Длиной связи следует считать равновесное межъядерное расстояние, относительно которого колеблется ядерный остов химического соединения. Ориентировочно длину связи можно оценить исходя из атомных или ионных радиусов, с учетом разностей электроотрицательностей взаимодействующих элементов. Расчет длин гетероядерных связей («межатомного» расстояния d_{AB}) можно проводить по эмпирическому уравнению Шомэкера-Стивенсона

$$d_{\text{AB}} = R_{\text{A}} + R_{\text{B}} - 0,09 (X_{\text{A}} - X_{\text{B}}), \quad (35)$$

где R_{A} и R_{B} – ковалентные радиусы для одинарных связей.

Существуют и другие формулы для оценки межъядерного расстояния с учетом разностей электроотрицательностей. Так, Ганик предлагает формулу:

$$r_{\text{э-}} = 2\sqrt{r_{\text{э}} \cdot r_{\text{о}}} - \beta \Delta \chi, \quad (36)$$

где $r_{\text{э-о}}$ – ковалентные радиусы элементов; β – коэффициент (0,053 для одинарных и 0,03 для двойных связей)

Всего есть несколько разновидностей формулы (37), которые могут быть использованы только для преимущественно ковалентных соединений, так как длина химической связи в зависимости от степени ее ионности меняется нелинейно. Длины связей в молекулах тем короче суммы ковалентных радиусов и тем заметнее, чем выше ионность соответствующих связей. Уилмшэрст подтвердил этот вывод и теоретически получил уравнение, близкое по форме к уравнению Шомэкера-Стивенсона. Предполагая, что радиус элемента нелинейно изменяется с ионностью связи, можно записать:

$$r_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - (\Delta r_{\text{A}} - \Delta r_{\text{B}}), \quad (37)$$

где Δr – относительное изменение радиусов атомов по мере их ионизации.

У существенно ковалентных соединений по мере увеличения ионности связи межъядерное расстояние уменьшается (правило Шомэкера-Стивенсона), в преимущественно ионных соединениях – растет (правило Полинга). В работе было показано, что правила Шомэкера-Стивенсона и Полинга – следствия более общего закона нелинейного изменения длины химической связи в зависимости от степени ее ионности.

Поскольку связи между ядрами молекулярных соединений всегда имеют преимущественно ковалентный характер, можно считать, что для них вполне приемлемо уравнение Шомакера-Стивенсона.

В кристаллохимии для оценки длины связи в бинарных соединениях, находящихся в твердом состоянии, чаще всего используют величины ионных радиусов элементов. Строго говоря, понятие «число ионных связей» не имеет смысла (ввиду их ненаправленности и ненасыщаемости), в силу чего понятие ионного радиуса условно. Тем не менее сумма величин катионного и анионного радиусов элементов, вступающих в связь, находится в хорошем соответствии с экспериментально определенными значениями длин связей.

Энергия связи является важнейшей характеристикой, которая определяет прочность связи. Мерой прочности может служить количество энергии, затрачиваемое на ее разрыв. Следует различать *энергию разрыва связи* и *энергию связи*. Первая представляет собой действительную энергию, необходимую для разрыва данной связи в молекуле. Вторая представляет собой величину, которая при суммировании по всем связям дает полную теплоту распада газообразной молекулы на атомы; так, в молекуле MX_n энергия связи М-Х равна $1/n$ полной энергии образования молекулы. Только в случае $n = 1$ энергии связи и энергии разрыва связи равны. В других случаях может быть значительное различие между этими двумя величинами, так как энергия, необходимая для разрыва связи в молекуле, например NH_3 (т.е. для отрыва одного атома водорода), вероятно, очень отличается от энергии, необходимой для выделения атома водорода из радикала NH_2 . Для многоядерных молекул эти последовательные энергии разрыва связи вообще крайне сложно определить экспериментально. Для двухъядерных молекул энергия связи равна энергии диссоциации конкретной молекулы. Многоядерные молекулы в рамках аддитивного подхода разбиваются на отдельные фрагменты, которые могут быть перенесены из одной молекулы рассматриваемого ряда в другую. Таким образом, энергия связей и взаимодействий между ними может быть определена с помощью экспериментальных данных по энергиям атомизации простых молекул и перенесена в расчеты для более сложных молекул.

Поваренных, постулируя непрерывный переход от ионных к ковалентным бинарным соединениям, показал, что разность величин электроотрицательностей является мерой ковалентности связи в них. Причем «с увеличением степени ковалентности возрастает прочность связи, которую можно приближенно определить, если принять прочность предельно ион-

ной связи за *единицу*, а прочность предельно ковалентной (как гибридной sp^2 -связи) за *два*».

Полинг приводит следующую формулу зависимости энергии связи А-В от разности электроотрицательностей между двумя гетероэлементами:

$$E_{AB} = 0,5 (E_{AA}-E_{BB}) + 100 (\chi_A-\chi_B)^2 - 6,5 (\chi_A-\chi_R)^4. \quad (38)$$

Зависимость межъядерных расстояний от величины координационных чисел (КЧ) в ионно-ковалентных и ковалентнометаллических соединениях не вполне тождественна (табл. 25) и более резко выражена для первых.

Таблица 25

Зависимость межъядерных расстояний от КЧ

Ионно-ковалентные соединения		Ковалентно-металлические соединения	
Координационное число	Межъядерные расстояния, %	Координационное число	Межъядерные расстояния, %
12	100	12	100
9	94-96	9	96-98
8	92-94	8	93-95
6	86-90	6	86-87
4	78-82	4	79-82
3	71-75	3	74-78
2	63-68	2	(68-72)
1	57-63	1	

При этом А.С. Поваренных, показывая зависимость прочности химической связи от межъядерных расстояний (d), валентности (W) и степени ковалентности связи (k), приводит «для случая единичной валентности катиона и аниона уравнение, связывающее координационное число» (КЧ) с d и k в следующем виде: $КЧ = d / k$. Прочность же «каждой отдельной связи (которая, очевидно, уменьшается с увеличением КЧ) любой атомной координации вычисляется по следующей формуле»:

$$\sigma = k (\beta) W_k W_a / КЧ d^2, \quad (39)$$

где k – коэффициент прочности связи, зависящий от степени ковалентности; W_k и W_a – валентности электроположительных и электроотрицательных атомов; d – межъядерные расстояния; β – коэффициент ослабления связи, зависящий от числа и состояния несвязанных валентных электронов (изменяется в интервале от 0,7 до 1,0).

Для оценки переходов одних типов взаимодействия в другие в бинарных системах могут быть использованы и разности силовых характеристик (СХ) $\Delta\varphi_{орб}$, в том числе с учетом суммарного атомного номера атома ΣZ и его положения в Периодической системе. В монографии Годовикова эта зависимость представлена в виде рисунка (рис. 32), связывающего тип химической связи и структуры гетероядерных веществ $A^N B^{8-N}$, как функции суммарного атомного номера ΣZ и разности силовых характеристик $\Delta\varphi_{орб}$, определяющих степень металличности и степень ионности связи, переход от ковалентных кристаллов (II), к ионным (I), металлическим (III), молекулярным (IV).

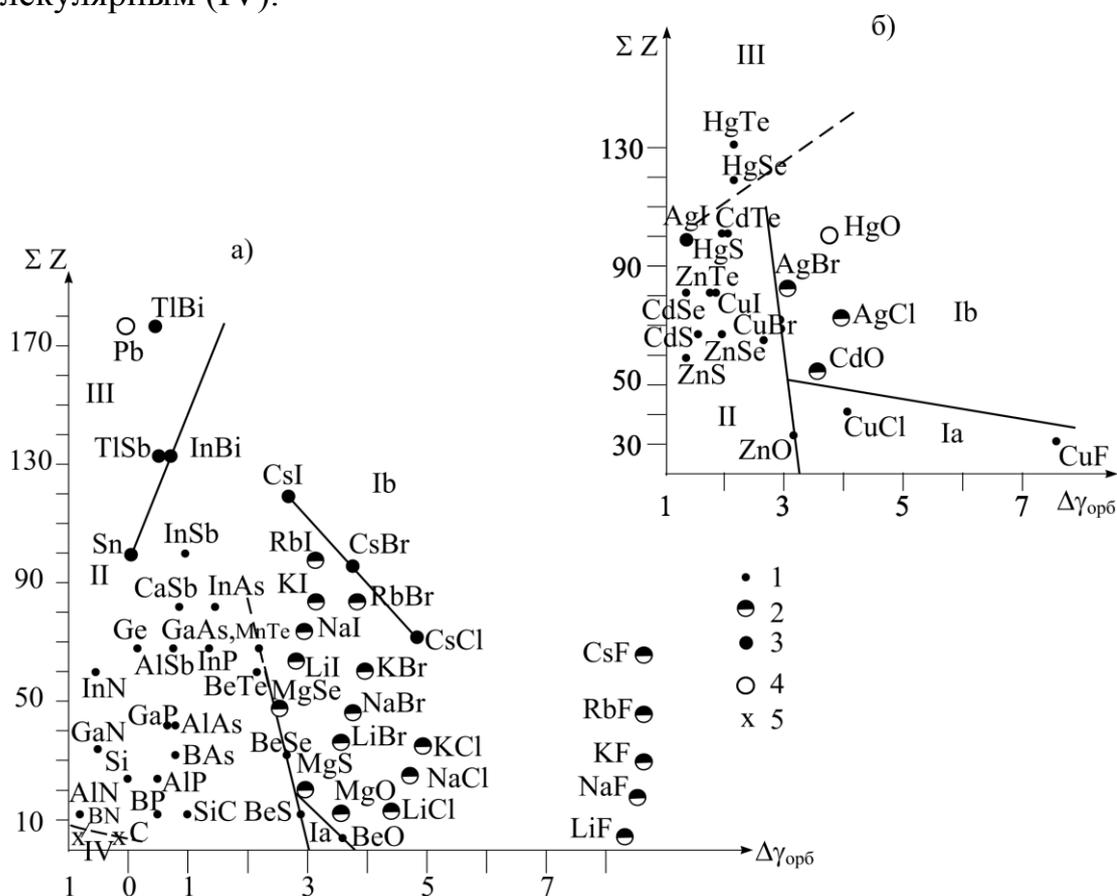


Рис. 33. Тип химической связи и структура гетероядерных веществ $A^N B^{8-N}$ как функция суммарного атомного номера ΣZ и разности силовых характеристик $\Delta\gamma_{орб}$, определяющих степень металличности и степень ионности связи, переход от ковалентных кристаллов (II) к ионным (I), металлическим (III), молекулярным (IV). В поле ионных кристаллов выделены поля кристаллов со структурой типа $BeO-CuCl$ (КЧ = 4), $NaCl-AgCl$ (КЧ = 6), $CsCl$ (КЧ = 8), обозначенные как Ia, Ib и Ib соответственно:

a – вещества, в которых A – s- и p-элементам; б – вещества, в которых A – d-элементам;

1 – структуры с КЧ = 4; 2 – с КЧ = 6; 4 – с иной структурой; 5 – структуры типа графита

Примечание: данные по энергетическим и силовым характеристикам взяты из монографии А.А. Годовикова «Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов». (Новосибирск: Наука, 1981. – 95 с.)

В поле ионных кристаллов выделены поля кристаллов со структурой типа BeO-CuCl (КЧ = 4), NaCl-AgCl (КЧ = 6), CsCl (КЧ = 8), обозначенные как Ia, Ib и Iv соответственно. И далее выделены: а – вещества, в которых А = *s*- и *p*-элементам, б – вещества, в которых А = *d* – элементам, 1 – структуры с КЧ = 4; 2 – с КЧ = 6; 3 – с КЧ = 8; 4 – с иной структурой; 5 – структуры типа графита. Отмечено, что при поперечном замещении в периодической системе по мере отхода от исходной группы атомов вправо и влево (направление $B^{IV} \rightarrow A^{III}B^V \rightarrow A^{II}B^{VI} \rightarrow A^IB^{VII}$) возрастает разность силовых характеристик атомов А и В (А, В, С в соединениях, построенных из трех различных атомных остовов и т.д.). Это приводит при некоторой критической величине ΔCX к смене химической связи с ковалентной (типичной для алмаза – B^{IV}) на ионную (например, соединения A^IB^{VII} со структурой типа NaCl). С другой стороны, увеличение суммарного атомного номера соединения увеличивает степень металличности связи и при некоторой критической величине ΣZ появляются химические вещества с металлической проводимостью (например, βSn и Pb – среди гомоядерных соединений IVa – подгруппы; HgSe и HgTe – среди гетероядерных соединений с тетраэдрической алмазоподобной структурой; InBi, TlSb, TlBi – среди соединений $A^{III}B^V$). В результате возникает необходимость оценки связей, содержащих не только две составляющие, но и три. Причем, по-видимому, необходимо учитывать и металлическую компоненту в гетероядерных соединениях, в которых всегда количественно учитывалась только ионная и ковалентная составляющие. Например, в приведенных выше формулах Л. Полинга. Так, например, Н.С. Ахметов, рассматривая структуру и свойства интерметаллических соединений типа Mg_2Sn , Na_2Pb_9 , Na_3Sb_7 , Na_3Bi_7 , Cu_3Au , Cu_3Al и др., обосновывает возможность рассмотрения их как соединений со смешанной межъядерной связью (металлической, ковалентной и ионной). А. Барнард показал, что связи в интерметаллических соединениях «в случае сплавов наиболее основных металлов (т.е. металлов группы I и II) со значительно менее основными» следует считать «смешанными: металлическо-ионно-ковалентными». Я.А. Угай, обобщая материал по анализу особенностей химических связей, приходит к выводу, что «в целом химическая связь между разнородными атомами в твердых неорганических веществах носит ковалентно-ионно-металлический или

полярно-ковалентный характер». C_1 , C_2 и C_3 – коэффициенты, определяющие долю ковалентной, ионной и металлической составляющих химической связи, которые в сумме равны единице.

В зависимости от того, каким коэффициентом можно пренебречь в реальном соединении, по мнению Угая, говорят о двойственном характере связи. К сожалению, дальше в качестве примера приводится соединение типа NaSb и утверждается, что связь в нем «носит ионно-металлический характер». В силу вышеприведенного анализа такая формализация не имеет химического смысла, так как опускать ковалентную составляющую мы не имеем права. Это связано прежде всего с тем, что именно ковалентная составляющая химической связи отвечает за наличие (локализацию) электронной плотности обобществленных электронов в пространстве между химически связанными ядрами. В пределе ионная и металлическая составляющие могут стремиться и быть равными нулю (C_2 и $C_3 \rightarrow 0$), в отличие от ковалентной, которая никогда не может быть равна нулю ($C_1 \neq 0$). Подобные же ошибки часто делают и другие авторы, когда например утверждают, что «интерметаллическое соединение Mg_3Sb_2 соответствует переходному типу связи – между металлической и ионной». Вряд ли стоит этому удивляться. Эти ошибки лишь подтверждают крайне слабую современную проработку вопросов теоретического осмысления единства и различия предельных и промежуточных типов химических связей, а также отсутствие единых системных методологических подходов к качественной и к количественной их оценке.

3.4.4.2.1. Оценка влияния трех компонент гетероядерного взаимодействия элементов на свойства материалов

Попытки авторов настоящего пособия с сотрудниками и аспирантами (А.М. Трубачевой и др.) привели к разработке методов оценки трех компонент гетероядерного взаимодействия как на основе квантово-химических подходов, так и на основе симбиоза классических и квантовых подходов (на основе электроотрицательностей). В рамках квантово-химических расчетов методом Хартри-Фока-Рутана (МО ЛКАО) в приближении $ab - \text{in} \text{icio}$ и разработанной методики получения данных по степеням ковалентности ($C_{\text{к.отн}}$), металличности ($C_{\text{М (соед) отн}}$) и ионности ($C_{\text{И отн}}$) гетеросвязи (в %) для ряда связей биядерных молекул s- и p-элементов. В рамках квантово-химических расчетов предложены формулы для расчетов $C_{\text{М (соед) отн}}$ и $C_{\text{И отн}}$. Показано, что сфера является той геометрической формой, удовлетворяющей условию того, что сумма трех компонент связи

должна равняться 100% (в соответствии с формулой (7)), которая определяет возможность расположения в ней точек, соответствующих конкретным гетероядерным связям и соединениям на их основе.

В основе разработанной методики лежит следующая последовательность преобразований:

$$M_1 = ((\int(x, y) \cdot P(x, y)d(x, y))/(\int P(x, y)d(x, y))); \quad (40)$$

$$C_{M(\text{соед}) \text{отн}} = 1 - (C_{M(F2) \text{абс}} / C_{M(\text{соед}) \text{абс}}); \quad (41)$$

$$C_{M(\text{соед}) \text{абс}} = M_{1x} \cdot H/R_{\text{расч}}; \quad (42)$$

$$C_{I(\text{соед}) \text{абс}} = AB / R_{\text{расч}} - 0,5; \quad (43)$$

$$C_{I. \text{отн}} = C_{I(\text{соед}) \text{абс}} \cdot 79/C_{I(\text{LiO}) \text{абс}}; \quad (44)$$

$$\sqrt{C_{I. \text{отн}}^2 + C_{K. \text{отн}}^2 + C_{M. \text{отн}}^2} = ; \quad (45)$$

$$C_{K. \text{отн}} = \sqrt{1 - C_{I. \text{отн}}^2 - C_{M. \text{отн}}^2}, \quad (46)$$

где M_{1x} – положение центра тяжести электронного облака через момент 1-го порядка, отложенный по оси X ; $C_{M(\text{соед}) \text{отн}}$ – относительная степень металличности соединения; $C_{M(F2) \text{абс}}$ – абсолютная степень металличности фтора; $C_{M(\text{соед}) \text{абс}}$ – абсолютная степень металличности соединения; H – расстояние между двумя соседними пластинами (шаг) (рис. 2); $R_{\text{расч}}$ – оптимизированное расчетное расстояние между ядрами (рис. 2); $C_{I(\text{соед}) \text{абс}}$ – абсолютная степень ионности соединения; AB – расстояние между положением 1-го ядра (А) и центра тяжести электронной плотности молекулы (В) (рис. 2); 0,5 – коэффициент, учитывающий смещение центра тяжести электронной плотности (В) из середины межатомного расстояния; $C_{I. \text{отн}}$ – относительная степень ионности соединения; $C_{I(\text{LiO}) \text{абс}}$ – абсолютная степень ионности оксида лития; $C_{K. \text{отн}}$ – относительная степень ковалентности соединения.

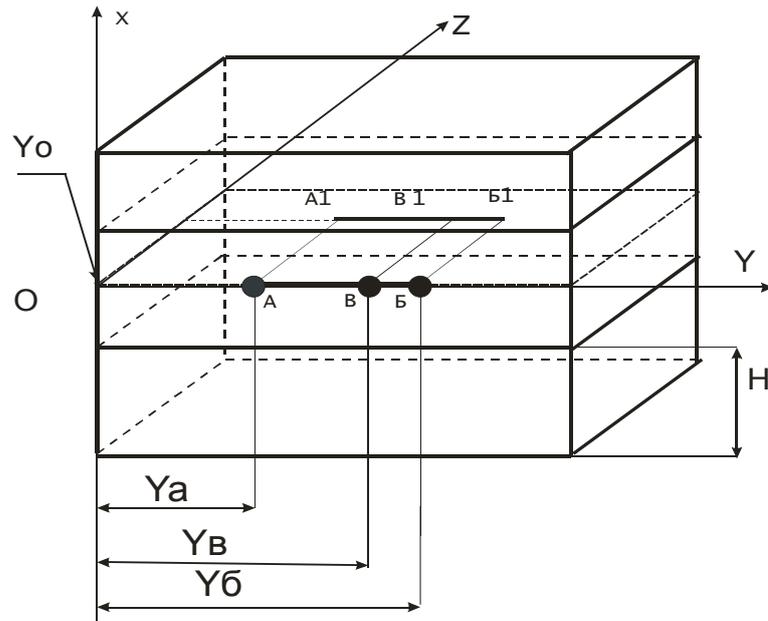


Рис. 34. Система координат для двух ядер в тонкой структуре материала в соответствии с программой Gaussian 94 W

Сравнение данных по степеням металличности, полученных на основе квантово-химических расчетов (через значения моментов первого порядка), а также значений первых потенциалов ионизации и электроотрицательностей, показывает, что большинство их значений, такие как Cl, I, Si, В, Al, As, для электроотрицательностей (χ) являются промежуточными (средними) между двумя другими. Это является дополнительным доводом в пользу перспективности практического использования расчетов соответствующих компонент связи через χ .

На основе симбиоза методов оценки компонент гетероядерной связи через значения электроотрицательностей, потенциалов ионизации и квантовых подходов была разработана следующая упрощенная методика их определения. В основе данной методики лежит следующая последовательность расчетов:

$$C_{И} = 1 - \exp(-0,18 \cdot \Delta\chi^2); \quad (47)$$

$$\chi_{ср} = (\chi_{Э1} + \chi_{Э2})/2; \quad (48)$$

$$k_{ср} = (k_{Э1} + k_{Э2})/2; \quad (49)$$

$$C_{К} = k_{ср} \cdot \chi_{ср}; \quad (50)$$

$$C_{М} = 1 - k_{ср} \cdot \chi_{ср}; \quad (51)$$

$$C_{Кпр} = C_{К} / (1 + C_{И}); \quad (52)$$

$$C_{Мпр} = C_{М} / (1 + C_{И}); \quad (53)$$

$$C_{Ипр} = C_{И} / (1 + C_{И}), \quad (54)$$

где $C_{\text{и}}$ – степень ионности связи; $\Delta\chi^2$ – разность электроотрицательностей элементов; $\chi_{\text{ср}}$ – средняя электроотрицательность связи; $k_{\text{ср}}$ – средний коэффициент; $C_{\text{к}}$ – степень ковалентности связи; $C_{\text{м}}$ – степень металличности связи; $C_{\text{кпр}}$ – приведенная степень ковалентности связи; $C_{\text{мпр}}$ – приведенная степень металличности связи; $C_{\text{ипр}}$ – приведенная степень ионности связи.

Вышеприведенные формулы позволяют оценить три компоненты гетероядерного взаимодействия, включая $C_{\text{м}}$.

В табл. 26 приведены значения $C_{\text{к}}$, $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{и}}$ металлических связей и свойства некоторых материалов на основе бинарных соединений. Указанные соединения в результате сопоставления по электропроводящим свойствам разбиваются на три класса – диэлектрики, полупроводники и проводники. Из данных табл. 26 очевидно, что это изначально определяется спецификой связи элементов тонкой структуры материала и далее через такие ее характеристики, как величины подвижности электронов, диэлектрической проницаемости, удельного электрического сопротивления и ширины запрещенной зоны и т.д.

Данные табл. 26 свидетельствуют, что в общем виде в ряду приведенных в ней соединений сверху вниз от типичного проводника (Al) через 12 полупроводниковых соединений до классического диэлектрика ($[\text{SiO}_3]_n$) имеет место ответственное уменьшение значений $C_{\text{м}}$ (с 55,48 до 22,34 %), т.е. металлической компоненты связи. Это можно объяснить уменьшением вклада металлической составляющей гомосвязи варьируемых элементов, образующих соответствующие гетероядерные связи в бинарных соединениях в ряду In (56,36), Ga (55,76), Al (55,48), Te (45,08), Se (34,71), S (34,25). В результате $C_{\text{м}}$ гетеросвязи является аддитивной функцией $C_{\text{м}}$ гомосвязей соответствующих элементов. В итоге очевидно, что увеличение электропроводности изначально определяется ростом $C_{\text{м}}$, которая не учитывается методикой Полинга.

Сравнительные данные по предполагаемым различными авторами и полученным в работе характеристикам связей и свойствам бинарных соединений
(где ХСв – химическая связь; КМ – ковалентно-металлический; М – металлический; КИ – ковалентно-ионный; ИМ – ионно-металлический; ИК – ионно-ковалентный; И – ионный)

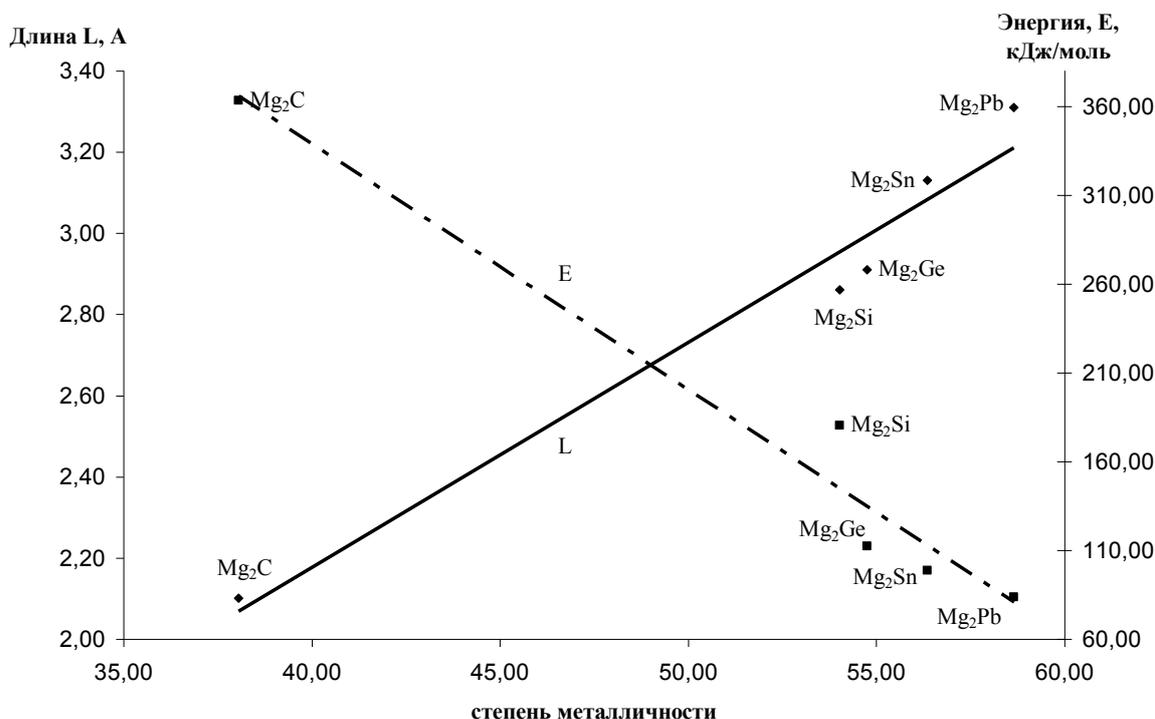
Соединения	Характеристики гетеросвязи					
	Предполагаемый тип химической связи	По Полингу		По разработанной методике		
		С _к (%)	С _и (%)	С _к (%)	С _м (%)	С _и (%)
1	2	3а	3б	4а	4б	4в
Состав АВ						
NiAs	КМ	98,84	1,56	49,76	48,70	1,54
TiC	М	73,98	26,02	41,25	38,10	20,65
InS	КИ	87,15	12,85	48,47	40,15	11,39
InSb	КМ	98,85	1,15	46,32	52,54	1,14
NaSb	ИМ	80,78	19,22	3,44	53,44	16,12
FeC	ИК	84,66	15,34	48,71	37,99	13,30
CoC		87,62	12,38	51,18	37,80	11,02
NiC		87,75	12,25	51,29	37,80	10,91
CoSb	Металлическая проводимость	99,68	0,32	48,21	51,47	0,32
PbS	Рост «металлическости» в ряду	88,57	11,43	46,69	40,06	10,25
PbSe		89,04	10,96	49,69	40,43	9,88
PbTe		97,26	2,74	48,62	48,72	2,67
ZnS	КИ	90,15	9,85	51,11	39,92	8,97
Состава АВ₂						
NiTe ₂	ИК	98,16	1,84	49,94	48,25	1,81
CdI ₂		92,08	7,92	49,96	45,70	7,39
SiO ₂	И	65,00	35,00	53,57	29,44	16,99
Состава А₂В₅						
P ₂ O ₅	ИК	73,91	26,09	57,90	21,41	20,69
Состава А₂В						
Ni ₂ In	М	99,72	0,28	45,09	54,63	0,28
Mg ₂ C	Свойства «ионных соединений» ↓ «Свойства ... металлов»	70,73	29,27	39,31	38,05	22,64
Mg ₂ Si		92,19	7,81	38,74	54,02	7,24
Mg ₂ Ge		92,89	7,11	38,62	54,75	6,64
Mg ₂ Sn		94,34	5,66	38,30	56,35	5,35
Mg ₂ Pb		96,21	3,79	37,70	58,65	3,65

Традиционно специфика структуры и свойств интерметаллидов связывается со смешанным (промежуточным) типом связей элементов его об-

разующими между тремя предельными (ковалентным, металлическим и ионным). Однако в подавляющем числе публикаций не приводятся количественных данных по значениям или соотношениям соответствующих компонент связи, или эти данные редки и противоречивы. В табл. 27 представлены обобщенные данные, характеризующие бинарные материалы, включая интерметаллиды с использованием различных методик оценки компонент взаимодействия в тонкой структуре материалов. Приведенные данные подтверждают эффективность и практическую значимость предложенной в работе методики, так как она более правильно оценивает структуру и свойства реальных материалов. Особо следует отметить, что в отличие от ранее полученных данных (по методике Полинга, не учитывающей C_M) установлено, что все интерметаллиды являются соединениями с тройным типом связи (ковалентно-ионно-металлическим). Поэтому ростом именно металлической компоненты связи (от 38,05 до 56,65%) в ряду приведенных интерметаллидов можно объяснить рост металлических свойств.

Влияние C_M связи на ее длину $-L$ и энергию $-E$ (на примере интерметаллидов (а)), и на твердость $-H$ (на примере оксидов (б)), представлено на рис. 35 (а, б).

Данные рис. 35 показывают, что с ростом металличности связи в представленных материалах логично увеличивается ее длина и уменьшается энергия (а), приводя к уменьшению твердости оксидов (б).



а)

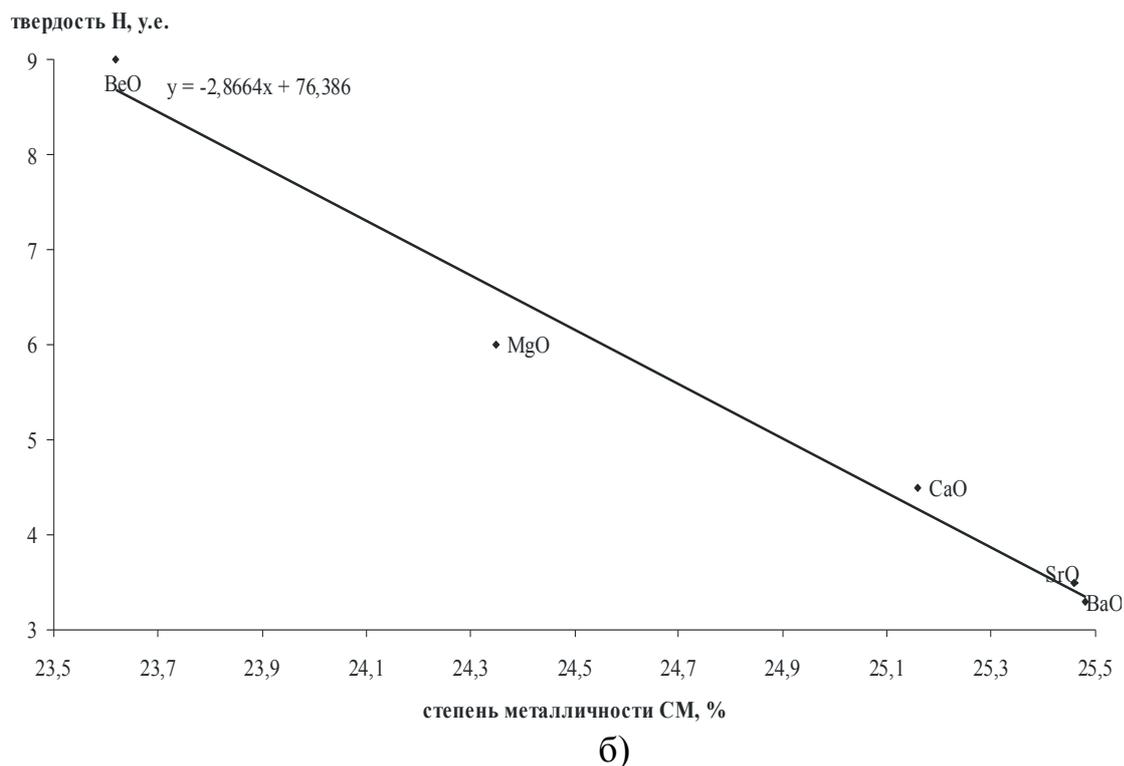


Рис. 35. Влияние металлической компоненты связи на ее длину (L) и энергию (E) в соединениях магния (а) и твердость (H) в соединениях оксидов(б)

На примере изменения количества и соотношения двух или трех компонент связи в соединениях C , Fe и Fe_3C (цементита) (табл. 28) показано, что с увеличением $С_K$ и уменьшением $С_M$ при переходе от железа к его карбиду происходит изменение уровня и характера локализации электронов в межъядерном пространстве, укорачивание длины связи и рост ее энергии, изменение тонкой структуры и свойств материала, рост твердости и хрупкости цементита по сравнению с «чистым» железом.

Таблица 28

Соотношение компонент связи и его влияние на длину (L) и энергию (E) связи и твердость (H) материалов на их основе, а также разделение материалов по классам электропроводности (ЭПр)

Соединение и связь	Характеристики связи			L , Å	E , кДж/моль	$HВ$	ЭПр материала на основе связи
	$С_K$, %	$С_M$, %	$С_I$, %				
Алмаз $C-C$	68,35	31,65		1,54	323,87	10000	Диэлектрик
Карбид железа $Fe-C$	48,71	37,99	13,30	1,85	291,14	(800 и выше)	
Железо $Fe-Fe$	44,02	55,98		2,52	84,46	35,68 - 45,87	Проводник

Примечание: Для количественных значений, представленных в таблице, были использованы значения χ : для С – 2,702, Fe – 1,740.

Разница в распределении электронной плотности (δ) для связей Fe-Fe, C-C, Fe-C, Mg-C и Mg-Pb, представленная на рис. 36, вскрывает причины отличий структуры и свойств материалов (табл. 3) на их основе. Также она определяет перспективность подобных исследований для анализа диаграмм состояний (типа диаграмм «железо-углерод») в плане оценки тонкой структуры соединений, образующихся при фазовых превращениях и т.д.

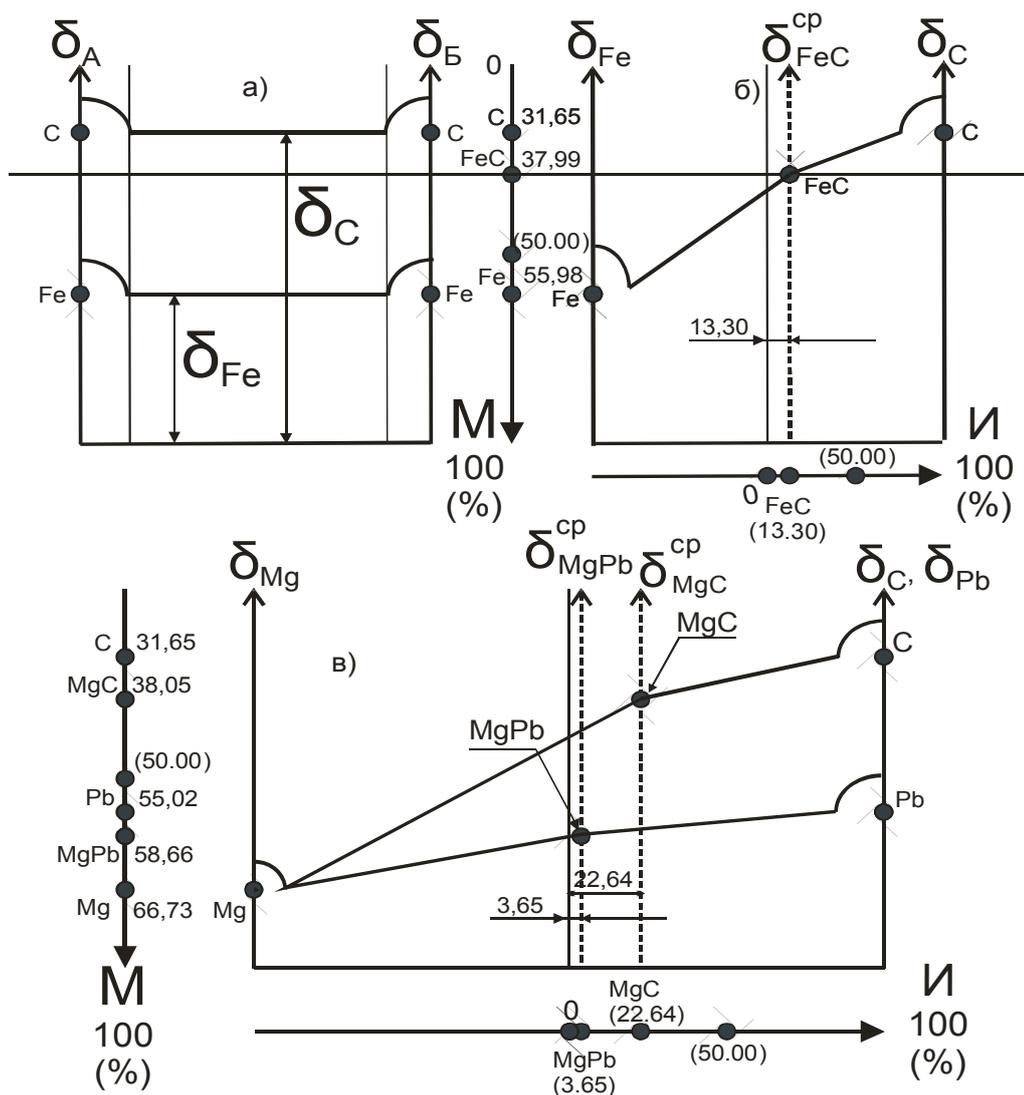


Рис. 36. Величины электронной плотности (δ) и характер ее распределения в межъядерном пространстве для связей: а) - Fe-Fe и C-C; б) - Fe-C; в) - Mg-C и Mg-Pb, где М – металличность, И – ионность

Контрольные вопросы:

1. Что понимается под движущей силой образования и механизмом образования химической связи элементов тонкой структуры материала и в чем их смысл?
2. Природа равновесия элементов электронно-ядерной (тонкой) структуры материала?
3. Что является реальным элементом тонкой структуры материала (или кристаллической решетки металла) и почему индивидуальный атом быть им не может?
4. Перечислите основные отличия химической связи от физических типов и критерии отнесения связей к химическим.
5. Специфика ковалентной связи элементов в тонкой структуре материала и смысл понятия «ковалентность».
6. Специфика металлической связи элементов в тонкой структуре материала и смысл понятия «металличность».
7. Специфика ионной связи элементов в тонкой структуре материала и смысл понятия «ионность».
8. Раскройте смысл единой модели связи элементов в электронно-ядерной (тонкой) структуре металлических и неметаллических материалах.
9. Перечислите факторы, определяющие способность атомов к образованию химических связей.
10. Факторы, определяющие реальный тип химической связи.
11. Раскройте смысл понятий электроотрицательности, потенциала ионизации и сродства к электрону и их практическую значимость для характеристики связей элементов, структуры и свойств веществ и материалов.
12. Что такое промежуточные (смешанные) типы связей?
13. Гомоядерные связи, компоненты их составляющие и способы оценки.
14. Гетероядерные связи, компоненты их составляющие и способы оценки.
15. Влияние изменение соотношения компонент связи на их длину и энергию.

ГЛАВА 4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВЕЩЕСТВАХ И МАТЕРИАЛАХ

На практике технологи и материаловеды, изучающие вещества и материалы на основе преимущественно ковалентных, т.е. молекулярных соединений в конденсированном состоянии (органических и неорганических полимеров, типа полиэтилена, древесины, неорганических стекол и т.д.), реально сталкиваются не с индивидуальными химическими молекулярными соединениями, а с их «смесью» в виде ассоциатов, агрегатов, конгломератов и т.д. Поэтому этой части специалистов необходимо знать и учитывать особенности еще одного типа связи элементов структуры веществ и материалов (остаточного или вторичного от химического) – *межмолекулярного взаимодействия* (ММВ), с последующей оценкой его влияния на свойства химических веществ и материалов в целом. В случае преимущественно ионных и металлических соединений и материалов бертоллидного типа о межмолекулярном взаимодействии говорить не имеет смысла.

4.1. Общая характеристика межмолекулярных взаимодействий

Специалист постоянно имеет дело с системой, характеризуемой гибким сосуществованием истинно химических веществ (соединений) и их производных («смесей») типа агрегатов и ассоциатов молекул. Под гибким сосуществованием составляющих этой системы следует понимать взаимосвязь химических и производным от них физических превращений, а также их взаимовлияние в большинстве химических реакций и технологий. В результате, в отличие от Зоркого, разделяющего понятия «химическое соединение» и «химическое вещество», авторы считают их синонимами. H_2O – химическое соединение и одновременно индивидуальное химическое вещество (имеющее массу покоя) в газообразном состоянии. В то время как вода и лед, образованные разным по уровню водородным взаимодействием индивидуальных молекул H_2O , строго говоря, следует считать другим уровнем организации химических веществ (ассоциаты и агрегаты), вторичным от первичного химического уровня, представляющего собой исходное (первичное) индивидуальное химическое соединение.

Подобное межмолекулярное взаимодействие (ММВ) между индивидуальными химическими соединениями является функцией химического взаимодействия (напрямую зависящее от него), определяющей совместно с химическим комплекс характерных физико-химических свойств химических веществ в конденсированном состоянии.

Согласно определению, данному в химическом энциклопедическом словаре, межмолекулярные взаимодействия представляют собой электромагнитные взаимодействия электронов и ядер одной молекулы с электронами и ядрами другой. Соответственно они имеют *электрическую природу* и связаны с возмущением электронного облака одной молекулы электронным облаком другой. Необходимость знания характера этого взаимодействия связана с определяющим влиянием его на формирование «макрофизической» надмолекулярной (супрамолекулярной) конденсированной структуры молекулярного (и особенно макромолекулярного) вещества и материала в виде агрегатов и ассоциатов низко- и высокомолекулярных соединений (и полимерных систем на их основе) и, самое главное, на комплекс их физических и химических свойств.

МВ зависят от расстояния между молекулами R и их взаимной ориентации, определяемой совокупностью углов Эйлера Ω , образуемых молекулярными осями с фиксированной системой координат (И.Г. Каплан. Хим. энциклопедический словарь, 1983, с. 318). МВ определяются потенциальной энергией U . При усреднении по ориентации МВ описываются потенциальной энергией (потенциалом) центров взаимодействия $U(R)$ по форме имеющей вид, представленный на рис. 20.

На кривой зависимости U от R (расстояние между молекулами), соответствующей результирующей обычно выделяют три области. В области I потенциал характеризуется отталкивающими свойствами, что обусловлено взаимодействием перекрывающихся электронных оболочек атомов в химическом соединении. Энергия отталкивания определяется величиной R «так же, как и в случае *обменного взаимодействия*, приводящего к образованию химической связи». Эта зависимость может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией, т.е. силы отталкивания являются короткодействующими. Область II характеризуется, как правило, ван-дер-ваальсовым минимумом, глубина и положение которого определяется балансом сил отталкивания и притяжения. Минимум расположен при $R = 0,2-0,4$ нм, а глубина составляет $0,4-0,04$ кДж/моль. По сравнению с минимумом химических связей ($R = 0,1-0,15$ нм; $U \approx 50-100$ кДж/моль), это очень слабое взаимодействие (на порядок и более уступающее химическому взаимодействию). «В области III обменные силы» отталкивания чрезвычайно малы и преобладают дальнедействующие силы притяжения (часто называемые ван-дер-ваальсовым взаимодействием). Обычно они проявляются на расстояниях $0,3-0,5$ нм (или $3-5 \text{ \AA}$). Обычно различают три основных вида дальнедействующих сил притяжения, составляющих ван-дер-ваальсовое взаимодействие (энергия которого представляется обычно в

виде суммы трех составляющих). Имеются соответствующие формулы для расчета энергии этих составляющих.

1. *Ориентационные взаимодействия (силы Кизома, дипольные, электростатические силы)* с энергией связи до 20 кДж/моль. Они обусловлены непосредственно электростатическим взаимодействием только между полярными молекулами, имеющими постоянные дипольные моменты. Для полярных молекул определяющим является диполь-дипольное взаимодействие, а для большинства неполярных: квадруполь-квадрупольное.

2. *Индукционные взаимодействия (силы Дебая, взаимодействие наведенных диполей)* с энергией связи до 2 кДж/моль. Обусловлены взаимодействием постоянного мультипольного момента одной молекулы с индуцированным (наведенным) им дипольным моментом другой.

3. *Дисперсионные взаимодействия (силы Лондона, неполярные взаимодействия)* с энергией связи до 40-60 кДж/моль обусловлены квантомеханическими флуктуациями электронной плотности (в результате, например, синхронного возникновения и изменения мгновенных диполей в атомах и молекулах при движении их электронов. Обычно же они характеризуются длиной 0,3-0,5 нм и энергией 4-8 кДж/моль. У органических веществ на долю дисперсионного взаимодействия приходится 80-100% общей величины межмолекулярного взаимодействия. Лишь у небольшого числа сильно полярных молекул (типа H_2O , NH_3) дипольное взаимодействие превышает дисперсионное. Вклад отдельных составляющих в полную энергию межмолекулярного взаимодействия приведен в табл. 29.

В общем виде ММВ характеризуются пониженной энергией и большей длиной по сравнению с химическим и водородным взаимодействием (рис. 20 и табл. 29).

Водородная связь – это внутри- или межмолекулярное взаимодействие между ядрами (ковалентносвязанного) водорода и электроотрицательными ядрами (чаще всего кислородом, азотом, фтором, реже серой, хлором и др.) других молекул либо в которые он входит сам. Ее относят к наиболее широко распространенному типу «специфического межмолекулярного взаимодействия». По электростатической компоненте это взаимодействие родственно химическому и физическому ориентационному, а по энергии связи (в среднем 8-40 кДж/моль) и отсутствию обменной компоненты ближе к физическому ван-дер-ваальсовому (на порядок и более уступая энергии химического взаимодействия). При этом длина водородной связи в среднем (0,24-0,32 нм) всегда превышает длину (0,1-0,2 нм) ковалентных химических связей. Лишь в отдельных случаях, например в ионе $(\text{FHF})^-$,

длина обеих связей F...H равна 0,11 нм, т.е. становится короткодействующей, попадающей в интервал длин химических связей с соответствующим повышенным значением энергии – 113 кДж/моль. Это в совокупности с ее определенной направленностью обеспечивает появление у некоторых водородных связей химических признаков. Величины энергий некоторых водородных связей приведены в табл. 30.

Таблица 29

**Вклад отдельных составляющих в полную энергию
межмолекулярного взаимодействия**

Вещество	Электрич. момент диполя молекулы 10^{29} Кл·м	Поляризуемость	Эффект, кДж/моль			Суммарная энергия, кДж/моль	Температура кипения, К
			ориентационный	индукционный	дисперсионный		
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	76
Xe	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
H ₂	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,21
CO	0,11	–	0,0004	0,0008	8,75	8,75	–
HCl	3,4	2,63	3,34	1,003	16,72	21,05	188
HBr	2,57	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	1,25	5,4	0,58	0,295	60,47	61,36	238
NH ₃	4,95	2,21	13,28	1,55	14,72	29,55	239,6
H ₂ O	6,07	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

Примечание: По мнению авторов, так как одноатомные вещества, типа Ar и Xe не являются химическими соединениями – химическими веществами (и, следовательно, не попадают под понятие молекула), то к ним некорректно применение понятия «межмолекулярное взаимодействие». Фактически в этом случае мы имеем дело с межатомным взаимодействием между индивидуальными физическими (атомными) веществами.

Различают внутри- и межмолекулярные, «сильные» и «слабые» водородные связи, характеризующиеся достаточно широким интервалом разброса длин и энергий этих связей. В результате именно этот тип связи наиболее точно определяет *граничную область между физическим и химическим взаимодействием*. Огромное значение водородные связи и межмолекулярные взаимодействия в целом имеют в полимерах (полиамиды, целлюлоза и др., в том числе и в биополимерах типа полипептидов, глобулярных белков и т.д.) и материалах на их основе в плане формирования их конформаций, надмолекулярных структур, свойств и т.д.

Энергии некоторых водородных связей

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
F - H...F	30,0	N - H...F	21,0
O - H...N	16,9-29,4	N - H...O	8,0-16,0
N - H...N	12,0 - 25,0	C - H...N	12,0
O - H...O	12,0 - 25,0	C - H...O	10,9

Взаимосвязь уровня межмолекулярного взаимодействия с такими физическими свойствами вещества, как температура кипения, иллюстрируется данными представленной выше табл. 29.

4.2. Характеристика межмолекулярных взаимодействий как остаточных (вторичных) от типа химической связи элементов тонкой структуры веществ и материалов

Известно, что существование молекулярных веществ в виде конденсированных жидких и твердых фаз, а также их свойства в значительной степени определяются энергией ММВ. Это термодинамические свойства газов, жидкостей и твердых тел, их кинетические характеристики и другие свойства (коэффициенты диффузии, теплопроводности и т.д.), физико-химические свойства веществ и полимерных материалов, включая электрические свойства молекул. Полную энергию ММВ, представляющую собой сумму энергии универсального взаимодействия (дисперсионного, ориентационного и индукционного), действующего на расстоянии 0,3-0,5 нм, и энергии специфических сил (обменное отталкивание и взаимодействие с переносом заряда) можно оценить через энергию когезии. В свою очередь мерой энергии когезии для низкомолекулярных жидкостей служат температура и энтальпия испарения. Оценить величину энергии ван-дер-ваальсового (ВДВ) ММВ также можно и с помощью квантово-химических методов, но подобные расчеты сложны и реально возможны лишь для наиболее простых систем. Ниже приведены оригинальные данные авторов настоящего пособия по оценке влияния химической связи на ММВ, полученные в соавторстве с аспирантом П.Б. Шибяевым, который в результате является соавтором данного подраздела (4.2) настоящей работы. Известно, что достаточно часто *межмолекулярное взаимодействие рассматривается как остаточное или вторичное от химического взаимодействия*. Например, Х. Марк об этом упоминает еще в 1940 г.:

«Опыт показывает, что даже после насыщения первичных валентностей внутри образующихся молекул, остаются действующие силы, которые обычно известны как остаточные или вторичные валентности». Наиболее просто и доступно продемонстрировать зависимость ММВ от химической связи можно через определение характера влияния компонент химической гомо- и гетероядерной связи (степеней ковалентности, металличности и ионности) на компоненты и энергию ММВ в низкомолекулярных соединениях, типа галогенов и галогеноводородов.

Универсальную энергию ВДВ ММВ $E_{ун}$ в галогенах и галогеноводородах можно оценить по формулам (55), (56) и (57) путем расчета и последующего сложения дисперсионной E^D , ориентационной E^C и индукционной E^I энергий. При этом для оценки E^D достаточно ограничиться первым ненулевым членом в гамильтониане взаимодействия, а для оценки E^C и E^I ограничиться рассмотрением диполя. Величина межмолекулярного расстояния r была принята равным 0,36 нм.

$$E^D = \frac{3\alpha^2}{4(\alpha / N)^{0.5}} \cdot \frac{1}{r^6}, \quad (55)$$

где r – расстояние между молекулами, α – поляризуемость молекул (табл. 29), N – число валентных электронов.

$$E^C = \frac{2\mu}{3kTr^6}, \quad (56)$$

где μ – дипольный момент молекул; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура;

$$E^I = \frac{2\mu \alpha}{r^6}. \quad (57)$$

При этом для оценки $E_{ун}$ в гомоядерных соединениях достаточно рассчитать E^D , поскольку E^C и E^I отсутствуют.

Известно, что мерой жесткости химической связи является ее силовая константа k . Анализ изменения значений k гомоядерной химической связи в ряду рассматриваемых галогенов (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) показывает (рис. 36), что уменьшение степени металличности (C_M) гомосвязи в этом ряду от 42,5 % (I_2) до 0,00 (F_2) приводит к ее росту с 173,4 до 718,5 Н/м. Это связано с тем, что увеличение степени ковалентности (C_K) и соответственно рост локализации в межъядерном пространстве обобществленных электронов, обеспечивающих химическую связь (что и подразумевает соответствующее уменьшение C_M) должны приводить к росту ее жесткости.

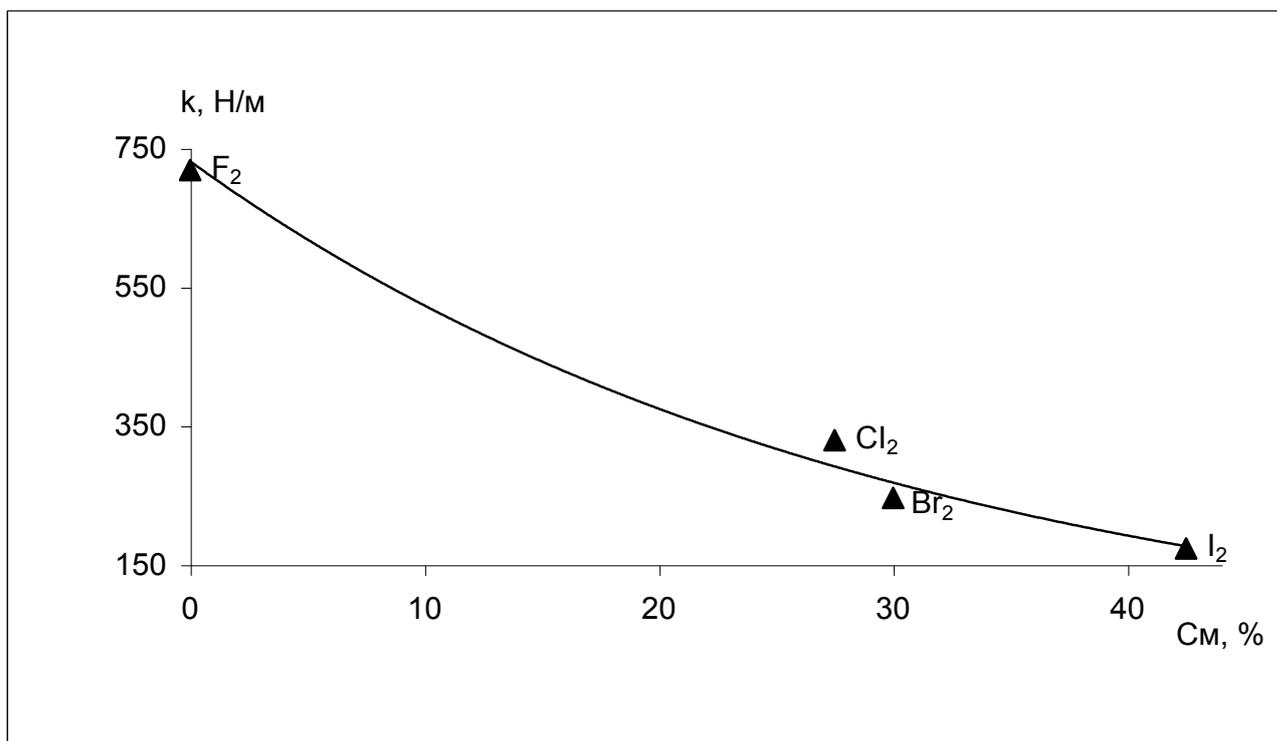


Рис. 36. Силовая константа химической связи (k) в галогенах как функция ее степени металличности (C_M)

Л. Полингом и др. было показано, что величины температур кипения $T_{\text{кип}}$, энтальпии испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ и энергии когезии $\Delta E_{\text{ког}}$ могут служить мерой энергии ММВ. Приведенные в табл. 31 данные показывают, что в ряду F_2, Cl_2, Br_2, I_2 $T_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ растут, что свидетельствует об увеличении энергии ММВ. Это подтверждается и данными по энергии когезии $\Delta E_{\text{ког}}$, приведенных в табл. 31, которая также увеличивается в этом ряду.

Увеличение энергии ММВ в ряду веществ, образованных молекулами F_2, Cl_2, Br_2, I_2 способствует повышению вероятности ассоциации и агрегации молекул, влекущей за собой изменение агрегатного состояния веществ (Газ – Жидкость – Твердое тело), их структуры и свойств при н.у. (табл. 31). Первые два вещества являются газами. Далее рост металличности гомосвязи Вг - Вг приводит к соответствующему увеличению уровня ММВ ($\Delta E_{\text{ког}}$) между отдельными молекулами Br_2 и существованию этого вещества в виде жидкости. Дальнейший рост металличности гомосвязи в I_2 приводит к такому росту ММВ (табл. 31), что образуется уже твердое вещество – кристаллы иода с металлическим блеском.

Характер изменения соотношения компонент химической связи и его влияния на энергию ММВ в ряду веществ от фтора к иоду (рис. 37) показывает, что существует корреляция между C_M и E^D , описываемая уравнением (58):

$$E^D = 1,1018 \cdot e^{0,0844} C_M. \quad (58)$$

Из уравнения (58) следует, что увеличение доли металлической составляющей сопровождается соответствующим увеличением энергии ММВ в рассматриваемом ряду галогенов. Из формулы (55) следует, что поляризуемость молекул входит в нее – как в числитель (в виде произведения), так и в знаменатель (в виде суммы). Кроме того, в знаменателе она делится на число валентных электронов и извлекается корень. Таким образом, анализ формулы (55) показывает, что изменение поляризуемости должно сопровождаться симбатным изменением E^D . При этом именно поляризуемость характеризует способность обобществленных (валентных) электронов к отклонению от равновесного состояния и образованию мгновенных диполей, обуславливающих дисперсионное взаимодействие, при наложении извне на молекулу электрического поля.

Известно (см. О.С. Сироткин. Введение в материаловедение. Казань, КГЭУ, 2002 и 2004 гг. и т.д.), что увеличение степени металличности обуславливается ростом степени отклонения обобществленных (валентных) электронов в молекуле по оси X , перпендикулярной линии Y , соединяющей центры ядер – атомных остовов (ось металличности). Следовательно, разумно ожидать корреляцию между C_M химической связи и поляризуемостью (что подтверждается данными табл. 31). Очевидно, что возрастание степени отклонения обобществленных электронов в молекуле по оси металличности (т.е. увеличение C_M), должно приводить к более легкой поляризуемости молекул при помещении их во внешнее электрическое поле. Таким образом, с ростом C_M химической связи следует ожидать увеличения E^D между молекулами вследствие большей делокализации обобществленных электронов вдоль оси металличности, приводящей к росту поляризуемости молекул и абсолютных значений образующихся мгновенных диполей, определяющих величину E^D .

В свою очередь, анализ изменения трех компонент ВДВ ММВ в ряду гетероядерных от $(HI)_2$ к $(HF)_2$, данные по которым приведены в табл. 32, показывает, что несмотря на их общий монотонный вид (E^I и E^C симбатно увеличиваются, а E^D уменьшается), конечный результат изменения суммарной энергии ВДВ ММВ $E_{\text{вн}}$ оказался немонотонным. Это связано с тем, что при переходе от $(HCl)_2$ к $(HF)_2$ имеет место резкий скачок ориентационной компоненты (E^C) ВДВ, являющийся, в свою очередь, следствием скачка $C_{\text{И}}$ соответствующей химической гетеросвязи.

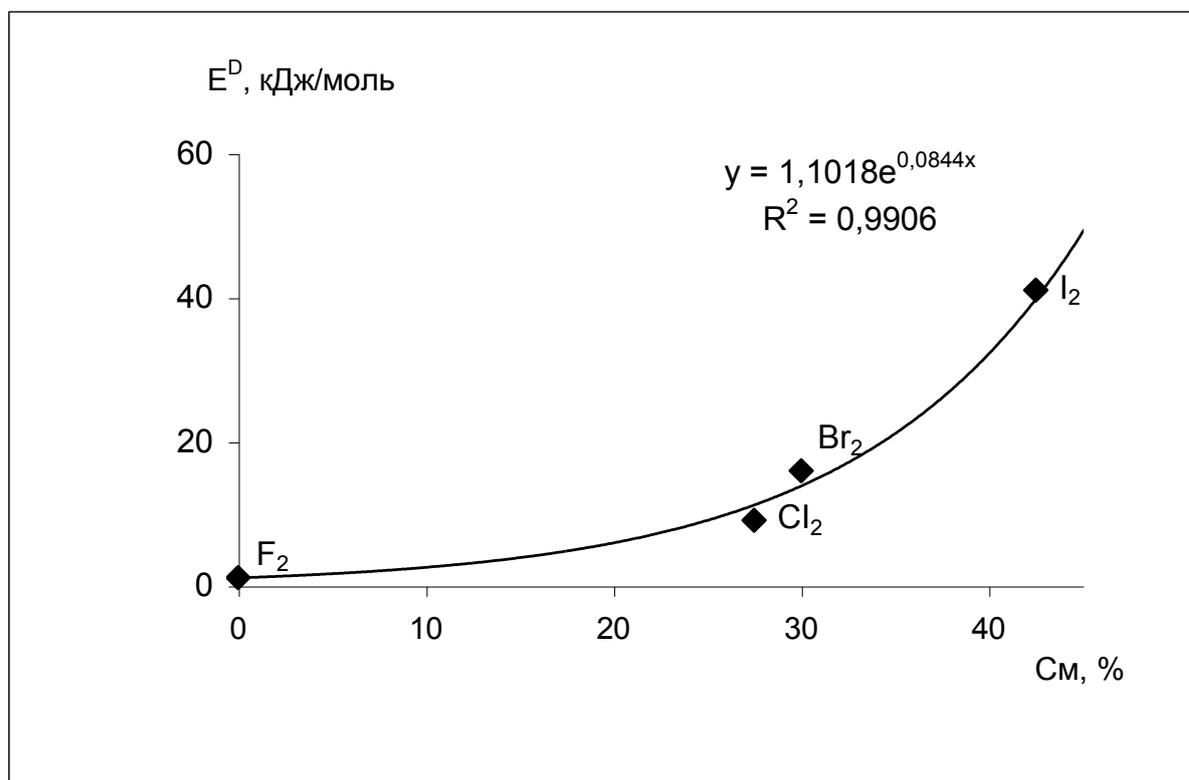


Рис. 37. Влияние степени металличности (C_M) химической связи на энергию ВДВ взаимодействия E^D для галогенов

Влияние C_M на E^D для ряда галогеноводородов приведено на рис. 38 и, как можно видеть, в целом аналогично влиянию C_M на E^D для галогенов.

Однако при этом рост дисперсионной компоненты ВДВ (E^D) с ростом C_M становится еще более резким при переходе от HF к ряду HCl, HBr, HI (по сравнению с аналогичным переходом от F_2 к ряду Cl_2 , Br_2 , I_2). Из формулы (56) видно, что ориентационная компонента (E^C) увеличивается при росте дипольного момента молекул, представляющего собой произведение заряда и длины диполя. При этом известно, что чем выше C_{II} связи, тем больше величины зарядов атомных остовов, входящих в состав соединения. Отсюда следует, что чем выше C_{II} связи, тем большей величиной заряда (и, как следствие, дипольного момента) характеризуется химическое соединение. Таким образом, согласно формуле (56) увеличение C_{II} связи должно приводить к резкому (дипольный момент входит в формулу (56) в четвертой степени) увеличению E^C . Это подтверждается приведенными на рис. 39 данными о влиянии C_{II} на E^C .

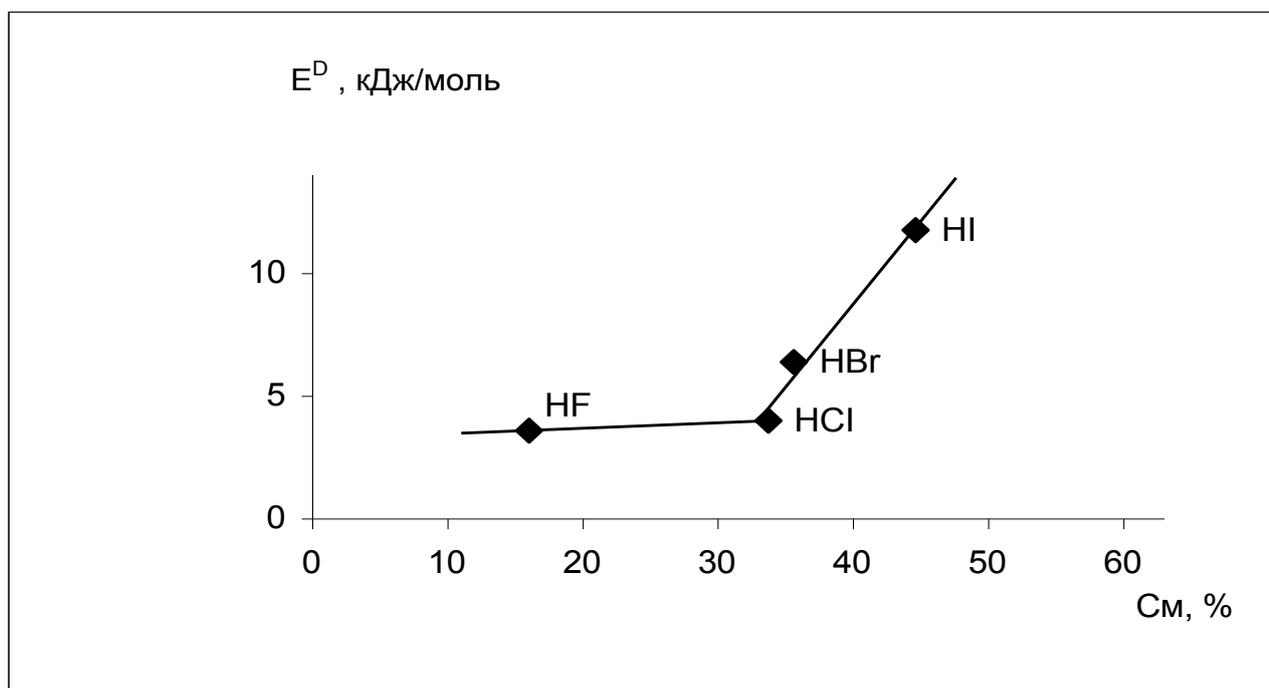


Рис. 38. Влияние степени металличности (C_M) на дисперсионную компоненту ММВ E^D для галогеноводородов

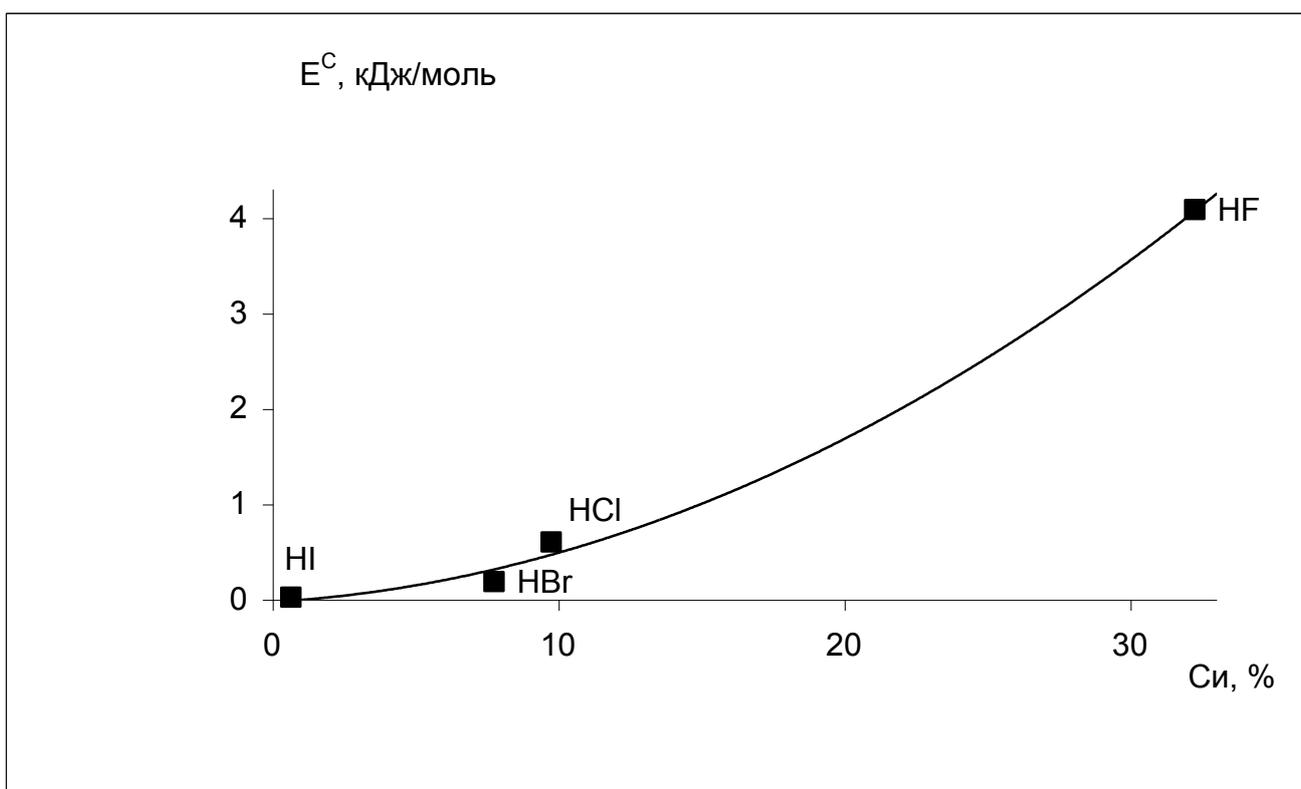


Рис. 39. Влияние степени ионности (C_I) на ориентационную компоненту ММВ E^C для галогеноводородов

Что касается индукционной компоненты (E^I), то согласно формуле (57) она должна определяться как C_{II} (E^I пропорциональна квадрату дипольного момента), так и C_M связи (E^I пропорциональна поляризуемости). Влияние C_M и C_{II} на индукционную компоненту показано на рис. 40, из которого видно, что влияние C_{II} является преобладающим. Это можно объяснить тем, что дипольный момент входит в формулу (57) в квадрате, а поляризуемость – в первой степени.

Из представленных в табл. 32 данных по $T_{кип}$ и $\Delta H_{исп}$ галогеноводородов видно, что в приведенном ряду с ростом C_M их гетеросвязей и молекулярной массы (от 20 у HF до 128 у HI) происходит рост $T_{кип}$, $\Delta H_{исп}$ и $\Delta E_{ког}$. Исключение составляет лишь значение $T_{кип}$ для фтороводорода; это объясняется тем, что его молекулы ассоциированы вследствие образования более прочных, чем ван-дер-ваальсовы, водородных связей. Даже в газообразном фтороводороде ассоциаты включают три или четыре молекулы HF. Как следствие $T_{кип}$ фтороводорода аномально высока, так как необходимо перевести в газообразное состояние не отдельные молекулы, а их ассоциаты. Кроме того, значение $\Delta H_{исп}$ фтороводорода очень низкое, поскольку при переходе в газообразное состояние разрушаются не все межмолекулярные связи. Такая «аномалия» значений $T_{кип}$ и $\Delta H_{исп}$ фтороводорода приводит к заниженной оценке энергии ММВ через $\Delta E_{ког}$. Сильную ассоциацию между молекулами HF можно объяснить значительно

более высокой C_{II} связи HF по сравнению с другими галогеноводородами (поскольку, как было показано выше, C_{II} коррелирует с дипольным моментом, входящим в формулы для расчета ориентационной и индукционной составляющих ВДВ взаимодействия). Как следствие, у фтороводорода энергия ориентационного взаимодействия должна играть значительно более важную роль в определении общей энергии ММВ, включая водородную связь, так как известно, что именно ориентационная составляющая ММВ вносит основной вклад в энергию водородной связи.

Значения $E_{ун}$ галогеноводородов, вычисленные как сумма E^D , E^C и E^I , а также соответствующие данные других авторов, приведены в табл. 32. Из приведенных значений видно, что в ряду галогеноводородов с ростом C_M гетеросвязи и их молекулярной массы происходит увеличение $E_{ун}$. Исключение составляет ассоциат $(HF)_2$ у которого $E_{ун}$ больше, чем у $(HCl)_2$. Это же наблюдается и при анализе значений энергии ММВ, представленных в научной литературе. Но в то же время данному факту не дается никакого объяснения, хотя это вполне разумно можно объяснить с позиций особенностей характера химической связи, а именно значительным преобладанием в молекуле HF C_{II} по сравнению с другими галогеноводородами

и, как следствие, преобладанием, прежде всего, ориентационной компоненты ВДВ взаимодействия. Увеличение же $E_{\text{ун}}$ в ряду HCl , HBr , HI происходит за счет роста дисперсионной компоненты ВДВ взаимодействия. В свою очередь, основной и все возрастающий вклад E^{D} в $E_{\text{ун}}$ в этом ряду объясняется все возрастающим преобладанием C_{M} над $C_{\text{И}}$. Это также демонстрируется рис. 38, где ясно видно появление преобладающего влияния C_{M} на E^{D} при переходе от HF к ряду HCl , HBr , HI .

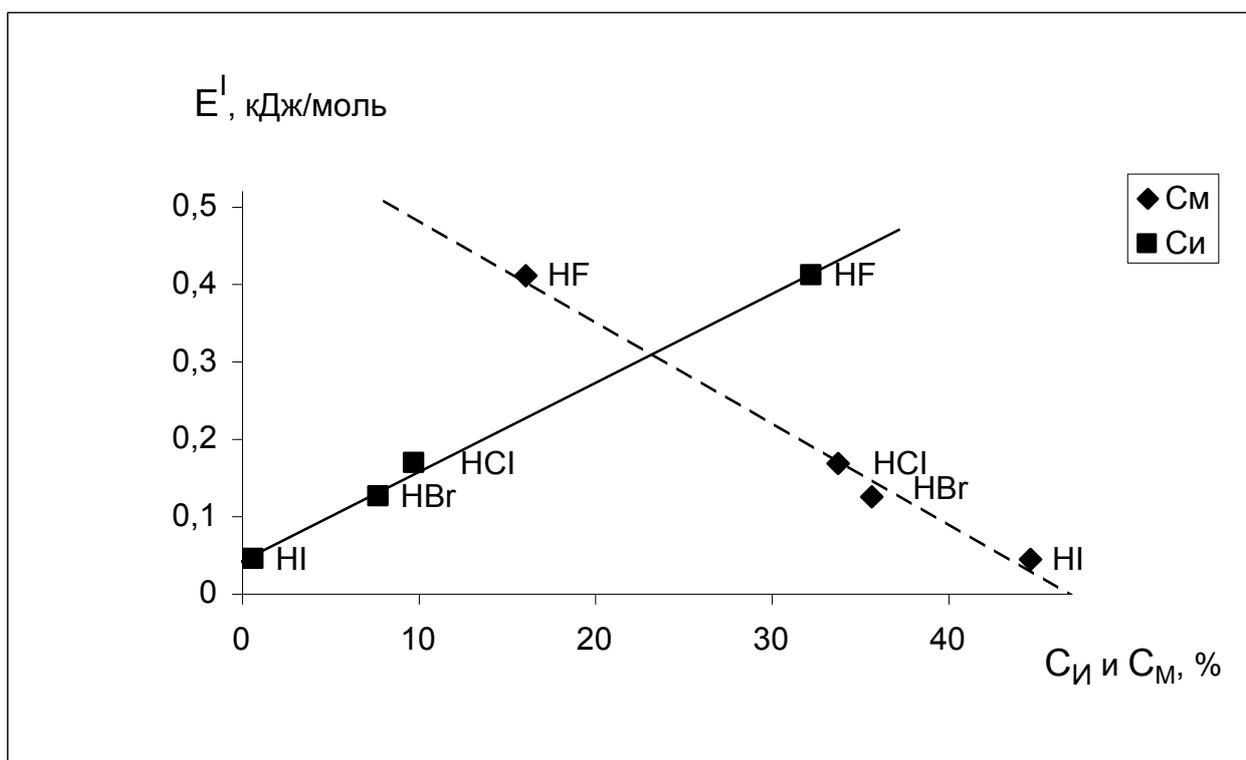


Рис. 40. Влияние степеней ионности $C_{\text{И}}$ и металличности C_{M} на индукционную компоненту ММВ E^{I} для галогеноводородов

На рис. 41 представлена зависимость силовой константы химической связи от C_{M} в рассматриваемом ряду галогеноводородов, из которой видно, что характер зависимости k от C_{M} аналогичен галогенам (рис. 36). То есть с увеличением степени металличности гомо- и гетеросвязей элементов тонкой структуры материала растет делокализация электронов (ковалентность падает), связь становится более рыхлой (стремясь к превращению в «электронный газ»), а жесткость связи (через величину силовой константы) очевидно падает.

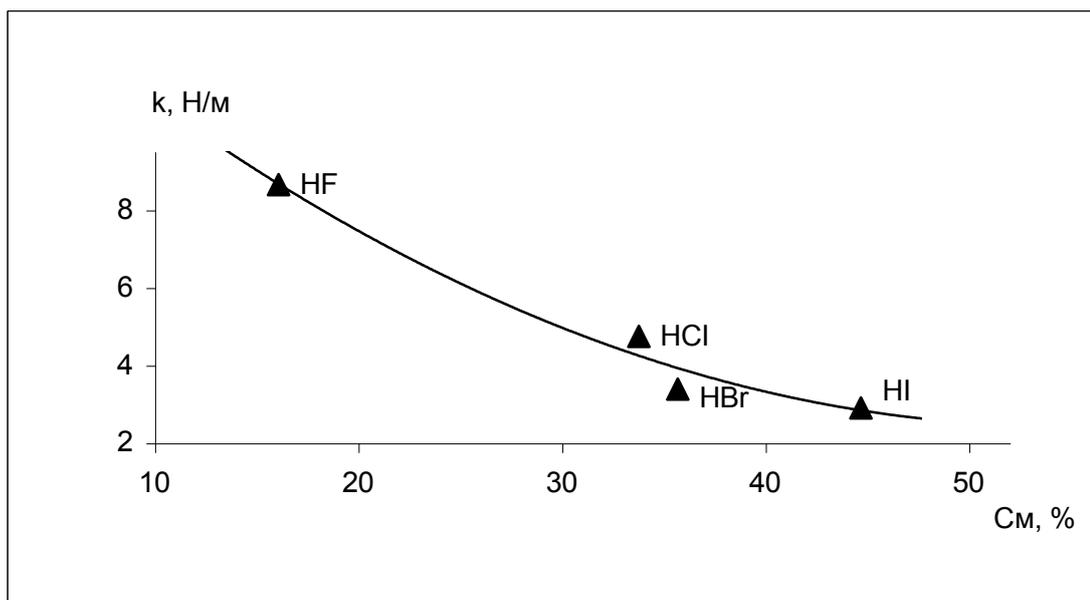


Рис. 41. Силовая константа химической связи (k) как функция ее степени металличности (C_M) для галогеноводородов

Рассмотренные выше гомо- и гетероядерные низкомолекулярные соединения (галогены и галогеноводороды), типа F_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , HF, HCl, HBr, HI и т.д., построены из элементов, входящих в состав макромолекул (в виде цепеобразующих или модифицирующих – обрамляющих цепь элементов) наиболее практически важных органических полимерных материалов (типа полиэтилена, фторопласта и т.д.). Роль ММВ и его влияние на структуру и свойства полимерных материалов (построенных из олиго- и макромолекул) крайне важна. Тем более что для металлов или преимущественно ионных соединений этот тип взаимодействия не характерен, а, следовательно, его влияние на структуру и свойства соответствующих изделий материалововедами часто недооценивается.

Вследствие того, что ММВ в рассмотренных ниже полимерах осуществляется главным образом между обрамляющими атомами H, F, Cl, Br, I, смоделируем влияние компонент химической связи на компоненты ВДВ ММВ и свойства полимерных материалов приведенных в табл. 33. В качестве основы использовались низкомолекулярные биядерные соединения H_2 , HF, HCl, HBr и HI, поскольку в них ММВ также осуществляется между молекулами, содержащими H, F, Cl, Br, I и для которых могут быть рассчитаны основные компоненты ВДВ ММВ.

Данные, приведенные в табл. 33, свидетельствует о том, что характер изменения компонент химической связи в низкомолекулярных галогеноводородах, в рассматриваемых макромолекулах и полимерах на их основе, аналогичен: S_M связи максимальна для связи с водородом, а затем падает от иода к фтору (как для связей C-X, так и для связей H-X, где X - H, F, Cl, Br, I). В то же время S_I связи растет при движении от иода к фтору (связь в молекуле водорода неполярна и, соответственно, S_I для нее равна нулю). Как указывалось выше, S_M может быть связана с дисперсионной компонентой ММВ. Кроме того, из формулы (56) видно, что ориентационная компонента ММВ пропорциональна дипольному моменту молекул в четвертой степени. При этом известно, что чем выше степень ионности связи, тем больше величины зарядов атомных остовов, входящих в состав соединения. Следовательно, увеличение S_I связи должно приводить к резкому увеличению ориентационной компоненты ВДВ ММВ. Что же касается индукционной компоненты ВДВ ММВ E^I , то согласно формуле (57) она должна определяться как S_I , так и S_M связи (так как при ее расчете используются как поляризуемость, так и дипольный момент).

Сопоставление компонент химической связи и компонент ММВ указывает на то, что рост энергии ММВ в ряду полимерных материалов: ПЭ, ПВХ, ПВФ, ПВХ, ПВБ, ПВИ, о котором говорилось выше, обеспечивается увеличением дисперсионной компоненты ММВ; в свою очередь, рост последней происходит вследствие увеличения S_M . Исключение здесь составляет ПЭ (как и при рассмотрении низкомолекулярных гомоядерных веществ), характеризующийся максимальной S_M и минимальной энергией ММВ. Данный эффект может быть объяснен (как и в случае с молекулярным водородом) небольшими размерами атома водорода. Кроме того, необходимо обратить внимание на то, что в ПВХ основной вклад в ММВ вносит ориентационная составляющая, что является следствием высокой S_I связи C-F. Это, как уже указывалось выше, ведет к появлению очень прочных водородных связей $H \cdots F$.

Известно, что сегодня полимеры занимают одно из ведущих мест среди конструкционных материалов в машиностроении. При этом элементы F, O, N, Cl, Br, I, H являются важными составляющими структуры макромолекулярных веществ и полимеров как в виде цепеобразующих – мостиковых элементов, так и в виде элементов обрамляющих групп. В табл. 33 приведены значения энергии когезии групп, образуемых вышеуказанными элементами, и некоторые деформационные свойства содержащих их полимеров. Данные, приведенные в табл. 33, говорят о том, что в ряду (-H), (-F), (-O-), (-Cl), (-Br), (-I) наблюдается зависимость, аналогичная зависимости

для соответствующих низкомолекулярных веществ: энергия ММВ, определяемая через энергию когезии, растет при переходе от водорода к йоду в данном ряду. Из табл. 33 также можно видеть, что рост энергии ММВ в соответствующих полимерах ведет к закономерному изменению их деформационных свойств: росту модуля при растяжении и уменьшению относительного удлинения. То есть с ростом энергии ММВ, вызванного замещением в составе структурного мономерного звена полиэтилена одного атома водорода на атом F, O и Cl соответственно, полимер становится более жестким и менее пластичным. При этом исключение составляет полиоксиэтилен, для которого модуль упругости при растяжении характеризуется относительно невысоким значением. Это объясняется тем, что в макромолекуле данного полимера атом кислорода является цецеобразующим, а не обрамляющим; следовательно, его влияние на энергию ММВ оказывается меньшим вследствие стерических затруднений. Кроме того, ПВФ характеризуется низким значением относительного удлинения при разрыве; это логично можно связать с образованием водородных связей в данном полимере, которые характеризуются большей энергией по сравнению с ММВ, подобно взаимодействию макромолекул целлюлозы в древесных материалах, относя этот полимер к жесткоцепному ряду. К сожалению, авторам не удалось найти деформационные характеристики ПВБ и ПВИ подобно приведенным в табл. 33. Можно однако предположить, что по аналогии с вышеприведенными корреляциями ввиду дальнейшего роста энергии ММВ эти полимеры должны характеризоваться еще большей жесткостью и меньшей пластичностью. Поэтому данные полимеры не имеют большой практической ценности по сравнению с вышерассмотренными. Кроме того, они обладают невысокой химической стойкостью.

Контрольные вопросы:

1. Какие по преобладающему типу химической связи вещества связываются межмолекулярным взаимодействием и почему?
2. Чем химическая связь отличается от физической – ван-дер-ваальсовой?
3. Перечислите виды межмолекулярных взаимодействий.
4. Перечислите три разновидности ван-дер-ваальсового взаимодействия и назовите их специфику.
5. Охарактеризуйте ориентационные взаимодействия (силы Кизома, дипольные, электростатические силы).
6. Охарактеризуйте индукционные взаимодействия (силы Дебая).
7. Охарактеризуйте дисперсионные взаимодействия (силы Лондона).
8. Какие компоненты ван-дер-ваальсового взаимодействия присущи гомо- и гетероядерным веществам?
9. Дайте определение и раскройте специфику водородного взаимодействия.
10. Продемонстрируйте правильность утверждения о том, что межмолекулярное взаимодействие является остаточным от химического.
11. Какова связь металличности с величиной межмолекулярного взаимодействия?
11. Перечислите основные виды материалов, характеризующихся межмолекулярным взаимодействием.
12. Чем структура материалов с преимущественно ковалентным типом связи элементов отличается от структур металлических или ионных веществ и материалов?
13. Как меняется модуль при растяжении и относительное удлинение при разрыве органических полимеров с ростом энергии межмолекулярного взаимодействия?

ГЛАВА 5. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Целью настоящей главы является попытка выяснить, что же является реальной фундаментальной основой, объединяющей различные виды металлических и неметаллических материалов и, одновременно, раскрывает причины специфической разницы их структуры и основных свойств.

Единая модель химического взаимодействия элементов структуры металлов и неметаллов через обобществленные электроны, учитывающая специфику их строения через разницу в степени обобществления электронов и соотношение двух или трех компонент химической связи, позволила заложить фундамент для создания единой системы химических связей, соединений (СХСС), веществ и различных материалов на их основе.

5.1. Исходные положения, определяющие специфику электронно-ядерной структуры и свойств веществ и материалов

Необходимость совершенствования теории строения веществ и тонкой (электронно-ядерной) структуры материалов в плане развития единых подходов к металлам и неметаллам показана выше (глава 3). Этот уровень структуры является по сути химическим и описывается соответствующими теориями. Самыми же главными недостатками существующих и используемых в химии сейчас теорий (ММО, МВС, зонной и ионной) является ограниченность области их использования и избирательность. Поэтому авторы сочли целесообразным и необходимым обобщить основные положения *теории унитарной (единой) химии* как уникальной (лат. *unicus* – единственный в своем роде) междисциплинарной науки и учебной дисциплины, характеризуемой комплексом специфических признаков, формирующих ее фундаментальность (индивидуальную основу) и отличия от других наук. Началом, или точкой отсчета, любой строгой науки являются ее постулаты.

Первый химический постулат: химическая вещественная форма существования материи является индивидуальной. И, следовательно, химическое вещество (молекулярное и немолькулярное) характеризуется фундаментальными отличиями от веществ физического и биологического уровня

Второй химический постулат: химическое соединение (вещество) является главным фундаментальным объектом и понятием химии, основой химического уровня существования и превращения вещественной формы материи на Земле. Следствием этого постулата является вывод, что именно *химическое соединение (гомо- и гетероядерное химическое веще-*

ство) формирует фундаментальную индивидуальность предмета химии – и как науки, и как учебной дисциплины.

Третий химический постулат: в условиях Земли (н.у.) химическое соединение является наиболее естественным и распространенным видом вещественной материи, а его превращение – наиболее распространенной формой движения материи на Земле.

Следствием третьего химического постулата является естественный вывод, что реальная химия и материаловедение начинаются с химического соединения, а не с электрона или атома, которым бесполезно приписывать химические свойства в силу отсутствия (по А.М. Бутлерову) у них химического строения. Точнее, химия начинается с дискретного биядерного молекулярного вещества или с двух«атомного» (гомо- или гетеро-) химического соединения (типа F-F, H-H, O-O, H-F и т.д.) и затем следует усложнение ее объектов в рамках образования многоядерных веществ. Таким образом, *обобществленные электроны* ($COЭ \neq 0$) и хотя бы минимальная их *локализация* в межъядерном пространстве ($0 < C_K \leq 100$ или $C_K \neq 0$) является главным условием существования химического соединения. Определив истинное начало химии как границу между химическим и физическим уровнями строения (организации) вещественной материи, можно конкретизировать и единые фундаментальные начала химической науки. В результате, наличие химической связи в веществе – главный критерий отнесения его к химическому. Ни элементарная, ни атомная индивидуальные частицы ее не имеют. В рамках такого подхода теряют всякий смысл навязываемые до сих пор значительной частью физиков и даже некоторыми химиками претензии физической науки на приоритет в создании теоретических основ и фундамента химии.

Главным фактором, определяющим специфику электронно-ядерной структурной организации материала, является *химическая связь*, которая не имела до последнего времени единой модели и общей универсальной химической теории, ее описывающей. Творческое развитие идей А.М. Бутлерова о новом фундаментальном качестве молекулы (а точнее химического вещества) по сравнению с атомом и специфике «химического строения» вещества, опора на точку зрения Д. Льюиса (называвшего ковалентную связь *чисто химической*, но допускавшего возможность непрерывного перехода к другому предельному ее типу) и Л. Полинга (рассматривающего в рамках квантово-механической теории химическую связь как наложение ковалентного и ионного состояний) привело в настоящей работе к формулировке следующего основного фундаментального заключения, обеспечившего создание единой модели химической связи: *любую гомоядерную*

или гетероядерную химическую связь необходимо рассматривать как наложение на ее ковалентную составляющую или металлической, или металлической и ионной компонент. Отсюда следует, что по сравнению с металлической и ионной компонентами ковалентная никогда не может быть равной нулю.

Далее, развивая квантово-химические представления Гайтлера и Лондона и разрабатывая метод валентных связей (МВС) в 1939 г., Полинг, с позиций концепции резонанса, предложил рассматривать гетероядерную связь как наложение друг на друга двух состояний: ковалентного (**К**) и ионного (**И**). В результате, опираясь на идею Льюиса о возможности непрерывности перехода между ними (1916 г.), Полинг получил эмпирическую зависимость, позволяющую количественно оценить по формулам (25) и (26) вклад этих 2-х компонент связи в гетероядерное взаимодействие. Особое значение при этом имеет мнение Л. Полинга, о том, что «при промежуточных значениях структурных параметров для описания строения молекулы может быть использована волновая функция $a\Psi_{(A:B)} + b\Psi_{(A^+ B^-)}$, являющаяся линейной комбинацией волновых функций, отвечающих нормальной ковалентной структуре A:B и ионной структуре $A^+ B^-$ с численными коэффициентами a и b , причем отношение коэффициентов a/b выбирается для каждого ряда структурных параметров таким, чтобы энергия связи была максимальной». И далее, «Для промежуточных значений относительных электроотрицательностей (элементов, – прим. авторов) A и B, когда коэффициенты a и b в волновой функции $a\Psi_{(A:B)} + b\Psi_{(A^+ B^-)}$ примерно равны по величине, связь можно представить как *резонирующую между предельно-ковалентной и предельно ионной*». В результате теория резонанса впервые подвела фундаментальную основу под осуществление практической возможности количественной оценки вклада этих двух компонент в характеристику реальной – смешанной (а не одной предельной из этих 2-х) ХСв и промежуточных значений структурных параметров соединения с использованием волновой функции обобществленных электронов ($\Psi_{OЭ}$). Последняя была представлена в виде ее линейной комбинации, учитывающей наложение двух предельных типов структур (ковалентной и ионной) и резонанс между ними в процессе обменного взаимодействия ядер. Степень обобществления электронов (СОЭ) в преимущественно ковалентной ХСв стремится к 50 (%), а ионной – к 0.

Развивая эти подходы, нами было предложено рассматривать любую гомоядерную ХСв как наложение на ковалентную компоненту *металлической* (**М**) составляющей (СОЭ → 100 %). Гомоядерную же связь можно представить в виде суммарной волновой функции обобществленных (ва-

лентных) электронов ($\Psi_{OЭ}$), резонирующих между предельно ковалентным (типа F-F) и предельно (а точнее «максимально»¹) металлическим (Fr---Fr) вариантами взаимодействия элементов (типами связей). При нарушении равновесия резонанса в ту или другую сторону имеет место рост одной из двух компонент связи и соответствующее уменьшение другой.

$$\Psi_{OЭ} = C_K \Psi_{A^+ \cdot A^+} + C_M \Psi_{A^+ \wedge A^+}, \quad (59)$$

где A – ядра или атомные остовы элемента соответствующей гомоядерной связи; $\Psi_{A^+ \cdot A^+}$ – ковалентная составляющая в суммарной волновой функции, $\Psi_{A^+ \wedge A^+}$ – металлическая составляющая в суммарной волновой функции, характеризуемая смещением (\uparrow) обобществленных электронов; C_K и C_M – коэффициенты, определяющие соответственно долю ковалентной и металлической компонент гомоядерной связи (в интервале от 100 до 0% или от 1 до 0).

Для определения степени ковалентности (C_K) и металличности (C_M) гомоядерных связей через первый потенциал ионизации (I_1 или ППИ) и ЭО были получены соответствующие формулы (17)-(21). Совершенствуя методологию описания реальных смешанных типов взаимодействия элементов тонкой структуры материала с единых позиций и опорой на уравнение Шредингера и теорию Полинга, в приложении волновой функции и резонанса между тремя (гетероядерные), гетероядерную связь следует представить в виде суммарной волновой функции обобществленных (валентных) электронов ($\Psi_{OЭ}$):

$$\Psi_{OЭ} = c_K \Psi_{A+B} + c_M \Psi_{A^+ \cdot \cdot B^+} + c_I \Psi_{A^+ \div} \quad (60)$$

где A и B – ядра или атомные остовы различных элементов в соответствующей гетероядерной ХСв; C_K , C_M и C_I – коэффициенты, определяющие долю ковалентной, металлической и ионной составляющих связи, которые в сумме равны единице или 100%; $\Psi_{A \div}$ – ковалентная составляющая в суммарной волновой функции ОЭ (ковалентная компонента); $\Psi_{A^+ \cdot \cdot B^+}$ – металлическая составляющая в суммарной волновой функции

¹ Термин «максимально» предполагает возможность существования металлов и с большей металличностью гомосвязи, чем у Fr, так как ПС дополняется новыми элементами в нижней ее части, а не в верхней, что дополнительно подтверждает правильность выбора связи F-F в качестве «предельно» ковалентной (100 %) в нормальных условиях по сравнению с другими гомоядерными связями элементов ПС.

ОЭ (металлическая компонента); $\Psi_{A^{+} \rightarrow B^{-}}$ – ионная составляющая в суммарной волновой функции ОЭ (ионная компонента).

В результате, основы единой модели химической связи элементов химического вещества и материала базируются на следующих положениях (аксиомах):

– все реальные типы связи являются смешанными по существу, т.е. промежуточными между двумя (гомоядерные) или тремя (гетероядерные) предельными, т.е. должны характеризоваться соответствующим числом компонент связи;

– одной из этих компонент обязательно является ковалентная;

– характер локализации (делокализации) обобществленных (валентных) электронов в межъядерном пространстве химического соединения и его структура определяются соотношением компонент связи или основной компонентой, которая преобладает над остальными.

В итоге, состояние обобществленных электронов (ОЭ) в результате наложения всех трех компонент химической связи друг на друга и характер локализации-делокализации ОЭ в межъядерном пространстве химического соединения можно описать в общем виде уравнением суммарной волновой функции

$$\Psi_{\text{ОЭ}} = c_1\Psi_{\text{ков}} + c_2\Psi_{\text{мет}} + c_3\Psi_{\text{ион}}, \quad (61)$$

где C_1 , C_2 и C_3 – коэффициенты, определяющие долю ковалентной, металлической и ионной составляющих связи, которые в сумме равны единице или 100 %. По сути уравнение (61) представляет современный симбиоз классических и квантово-механических подходов для описания реальных химических связей в рамках единой универсальной модели.

В случае гомоядерных связей $C_3 = 0$ и, следовательно, уравнение (61) упрощается до уравнения (59) за счет ликвидации последнего его члена.

Основополагающие положения химии (как и любой другой естественной науки, включая материаловедение) должны раскрывать причинно-следственные связи, определяющие: (1) возникновение и устойчивое существование соответствующего конкретного уровня организации вещества (в данном случае химического); (2) специфику, природу и тип его структурной организации (химической структуры) и (3) особенности его свойств (химических и физико-химических). Приведем следующие варианты их дефиниций.

В результате *первое фундаментальное положение*, определяющее принципиальную возможность образования и существования химического соединения, может быть сформулировано следующим образом: «*Образование*

вание химического соединения как качественно новой по сравнению с атомом объективно существующей индивидуальной вещественной формы материи и его стабильное существование определяется возможностью эффективного перекрывания электронных оболочек индивидуальных атомов, приводящего к устойчивому обмену между ними электронами, их обобществлению и, соответственно, к химическому связыванию этих атомов». Сокращенный вариант данной дефиниции: «Образование химического соединения определяется возможностью устойчивого обмена электронами и их обобществлением между индивидуальными атомами». Следствием данного химического связывания атомов является межуровневое преобразование (по существу прямое физико-химическое превращение) вещества физического уровня (атома – физического соединения элементарных частиц) в вещество химического уровня (химическое соединение атомных частиц), в результате которого атом теряет свою индивидуальность, превращаясь в ядра (или атомные остовы), которые входят в структуру химического соединения в виде соответствующих элементов. Математическое выражение этого положения как главного фундаментального условия возникновения и существования химического вещества через степень обобществления электронов (СОЭ) представляет собой следующий вид:

$$\text{СОЭ} \neq 0, \quad (62)$$

или в процентах

$$0 < \text{СОЭ} \leq 100. \quad (63)$$

Взаимосвязь строения химических соединений с их составом и типом химической связи определяет *второе фундаментальное положение*, которое можно представить следующим образом: «*Структура химического соединения (вещества) в первую очередь определяется его составом (гомо- и гетероядерный), элементной природой (s-, p-, d-, f-), видом (катион, анион и т.д.) ядерных центров (атомных остовов) и их количеством, т.е. степенью обобществления электронов, характером их локализации и, соответственно, типом химической связи между остовами*». Сокращенный вариант формулировки данного положения: «*Структура химического соединения (вещества) определяется типом связи между элементами, его образующими*». Данное положение может быть выражено через интервал изменения основных химических компонент связи от 0 до 100 (в %) в соответствующих гомо- и гетероядерных структурах:

$$0 < C_K \leq 100, \quad (64)$$

$$0 \leq C_M < 100, \quad (65)$$

$$0 \leq C_I < 100. \quad (66)$$

Третье фундаментальное положение, характеризующее взаимосвязь свойств химических соединений с их структурой (химическим строением), можно представить в следующем виде: «Свойства химического соединения (вещества) определяются его структурой (химическим строением)». Фактически вышеприведенное положение является результатом современного развития основных положений теории химического строения А.М. Бутлерова, утверждающих в частности что «свойства молекулы определяются ... ее химическим строением».

Аналогично свойства материала определяются его структурой, а точнее (в отличие от химического соединения) совокупностью структурных параметров всех уровней структурной организации материала, начиная с химического (электронно-ядерный), продолжая на нано-, микро-, мезоуровнях и кончая макроуровнем.

5.2. Система химических связей, соединений (СХСС), веществ и материалов на их основе

«...людскому уму мало одних частных. Необходимы сперва систематические обобщения... Если еще нет развития всех или хоть большей части этих обобщений, знания еще не наука, не сила, а рабство перед изучаемым».

Д.И. Менделеев

Создание единой системы химических связей, соединений, веществ и материалов на их основе стало возможным при опоре на новый научный фундамент, объективно лежащий в основе и объединяющий более 70-ти «различных химий» и целого ряда соответствующих химических учебных дисциплин. Традиционно в качестве такого фундамента используется *Периодическая система Д.И. Менделеева*. При этом *Периодическая система* и по форме и по существу является *физической системой, так как является системой атомов (атомных веществ)*, раскрывающей прежде всего их закономерную взаимосвязь, строение и свойства. А так как ее открытие принадлежит химику (Д.И. Менделееву), то и интерпретация этой системы в виде соответствующего закона: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов, находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов» была сформулирована автором в

максимально возможном приложении к химическим веществам. Не случайно и сейчас говорят о периодической системе элементов (предполагая, что речь идет о химических элементах), хотя реально, это, конечно же, система индивидуальных атомов. В результате направленные *усилия химика Д.И. Менделеева* в плане развития физической химии *привели к созданию системы физических веществ* – атомарного уровня (системы физических соединений элементарных частиц). Таким образом, создание *системы химических веществ* в виде индивидуальных химических соединений (включая молекулярные) является чрезвычайно актуальной, но и одновременно крайне трудной задачей как в научном, так и в методологическом плане. Это связано прежде всего с тем, что объединить на фундаментальной основе *в систему* более чем 10-миллионное многообразие известных (сейчас говорят уже о порядке 15-ти миллионов известных химических соединений) и еще большее количество неизвестных пока *химических соединений* представляется еще более сложной проблемой, чем объединение в систему физических атомных веществ, число которых едва превышает цифру 100.

По мнению Л. Полинга, высказанного им в 1947 г.: «... можно провести систематизацию веществ по типу связи, начиная от чисто ионной через ковалентную к металлической», хотя при этом он отмечал, что «полная систематизация веществ по типу связи очень трудна из-за сложности проблемы; необходимо описать связи различных типов, которые могут встречаться в структуре одного вещества, их отношения, а также характер, получающейся в результате действия связей структуры. Число возможных структур очень велико и попытки полной систематизации оказываются безуспешными, так как система столь сложна...» Далее он приводит примеры неудачных попыток создания подобной системы Гриммом (включая работу в *Angew. Chem.* 1934, v. 47, p. 53), который хотя «и предусматривал в предложенной им систематизации определенное место для веществ, занимающих промежуточное положение между солями и металлами, но тем не менее примеров веществ этого типа не приводит». Да и вряд ли он мог их привести, так как чисто ионно-металлических (без ковалентной компоненты) веществ не может существовать в принципе. При этом Гримм впервые попытался связать ковалентный, ионный, металлический и ван-дерваальсовый типы связей в систему, представленную в виде тетраэдра, вершины которого должны были занимать предельные представители этих типов взаимодействия, а на гранях переходные типы связи в твердых телах. Реально же в вершинах его тетраэдра были приведены далеко не предельные типы химических связей и соединений (С-алмаз, Cu, NaCl, Ar), а

примеры переходных соединений явно ограничены и имеют принципиальные ошибки в оценке присутствия в них различных компонент химических связей (например, соединение Mg_3Sb_2 якобы соответствует переходному металло-ковалентному типу связи без ионной компоненты). Мало того, все эти примеры касались лишь попытки опоры на систематизацию химических веществ, находящихся преимущественно в твердом агрегатном состоянии. И, следовательно, в принципе из системы выпадала широкая гамма биядерных веществ, включая газообразные вещества типа F_2 , O_2 , CO и т.д. Позднее подобные же ошибки делают Ван Аркель и Ван Флек, которые сводили на качественном уровне «промежуточные (смешанные) первичные (понимаем химические) связи» в твердых веществах в треугольную систему (С при этом тоже находился в вершине предельной ковалентности). Кроме того, они допускали при этом в рассуждениях принципиальные ошибки типа: в связи $Ti-O$ якобы есть сочетание ионной и металлической связей, теряя при этом ковалентную компоненту связи, что не имеет никакого химического смысла. Но, конечно, самым главным недостатком (или ошибкой) этой попытки систематизации является включение в систему химических связей и соединений ван-дер-ваальсового типа взаимодействия. Это явилось наиболее принципиальной ошибкой Гримма (повторяемой иногда и сейчас) в его попытке систематизации веществ по типу химической связи. Сейчас уже совершенно очевидна некорректность попытки построения *системы химических веществ*, с включением в нее в качестве одной из опорных составляющих остаточной (вторичной) от химической связи – ван-дер-ваальсовой (ВДВ). Этот вывод очевиден ввиду фундаментальных качественных (обобществленные электроны) и количественных различий в химических и физических типах связей элементов различных уровней вещественной организации материи (гл. 3). Мы уже не говорим о том, что этот тип связи (ВДВ) в виде межмолекулярного взаимодействия является более частным и присущ только для оценки взаимодействия между отдельными (дискретными) молекулярными химическими соединениями (веществами) и не имеет смысла в случае металлических и ионных соединений (а точнее при преобладании этих компонентов связи). То есть ван-дер-ваальсовая связь, помимо ее фундаментального несоответствия химическим типам взаимодействия, не характеризуется также и универсальностью. Что в итоге накладывает запрет на ее включение в систему химических связей и соединений. При этом проблемой является создание подобной системы даже при использовании наложения друг на друга трех классических предельных типов химического взаимодействия, а четвертый (да еще отличный по природе – физический) тип связи многократно ус-

ложняет (если не загоняет в тупик) возможность решения поставленной задачи. Кроме того, понятно, что в тот исторический период развития структурной химии, когда Гримм сделал свою попытку, в силу крайне слабой разработанности единой теории химической связи и ее количественных и качественных характеристик, попытки создания единой универсальной системы химических связей и соединений были изначально обречены на провал. Тем не менее достижения этого периода, несомненно, важны.

Отметим однако, что несмотря на критику Л. Полингом результатов попыток Гримма по систематизации веществ по типу связи, он в 1933 г. ввел понятие степени ионности химической связи и предложил формулу (разд. 3.4.4 главы 3) для ее расчета, которая фактически впервые позволила количественно оценить и систематизировать промежуточные гетероядерные химические связи ($\text{Э}^1\text{-Э}^2$) и соединения. Однако для гомоядерных связей и соединений таких попыток их количественной оценки не было достаточно большой период времени. Понимание того, что без этого говорить о попытке полной систематизации химических связей и веществ не имеет никакого смысла, привело со временем к ликвидации этого пробела. В результате в 1990-1991 гг. нами впервые предложены формулы для количественной оценки степени ковалентности и металличности гомоядерных связей (разд. 3.4.4), т.е. появилась возможность количественной оценки специфики «локализации – делокализации» электронной плотности обобществленных электронов в межъядерном пространстве химически связанных одинаковых элементов ($\text{Э}^1\text{-Э}^1$).

Поэтому в 1992 г. (рис. 42) О.С. Сироткиным предложен первый вариант объединения всех химических связей, соединений и материалов независимо от их агрегатного состояния в виде «Химического треугольника» (ХТ).

Принципиальное отличие попыток развития и использования подходов, развиваемых О.С. Сироткиным ранее и в настоящей работе, от отмеченных выше работ Гримма и других авторов заключается:

– в обосновании необходимости изображения перехода от одного предельного типа ХСв к другому в ряду М-К-И в виде «Химического треугольника» (ХТ), а не «Тетраэдра» или прямой «Линии», ввиду двух основных причин. Первая связана со спецификой химического взаимодействия (характеризуемого, по Гайтлеру, межъядерным обменом обобществленными электронами) в отличие от физического – ван-дер-ваальсового (в котором он отсутствует) и необходимости учета в химической связи соединения и в тонкой структуре материалов на их основе (типа интерметаллидов) тройного типа межъядерного взаимодействия элементов;

– в комплексном обосновании возможности проведения качественной и практической реализации количественной оценки перехода различных типов связи в ряду М-К-И на основе анализа изменения в нем СОЭ и соответствующих компонент в гомо- (К и М) и гетероядерном (К, М и И) взаимодействии элементов тонкой структуры ХС и материала на его основе, с определением конкретного местоположения связи и основных исходных классов, типов и групп реальных металлических и неметаллических веществ на сторонах или площади ХТ, в отличие от ранее проведенных попыток, где это не было сделано вообще, либо проведено на интуитивном (без расчета S_k , S_m , S_i) уровне с соответствующими ошибками;

– в раскрытии методологических возможностей практического использования ХТ для проведения объединения и систематизации химических веществ и материалов на универсальной основе независимо от их природы (металлические и неметаллические, органические и неорганические...), а также для прогноза их строения и свойств (включая агрегатное состояние) в рамках единой Системы химических связей, исходных соединений (СХСвС), веществ и базовых (исходных) материалов на их основе.

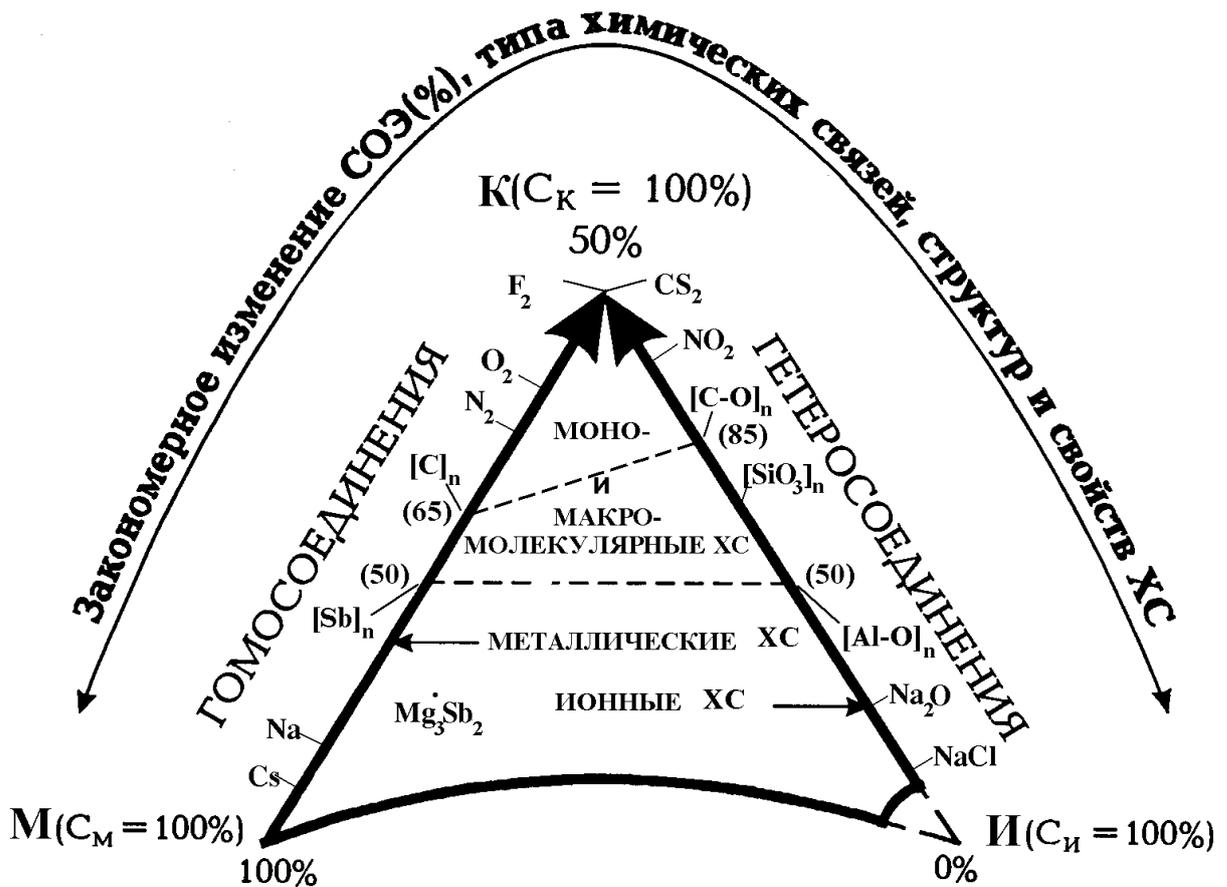


Рис. 42 «Химический треугольник» единства и различия химических связей и соединений (ХС) как основа для их систематизации

В качестве фундаментальной основы, позволяющей объединить все многообразие химических соединений в *единую систему химических связей и соединений*, нами предложен *принцип фундаментальной индивидуальности* (в смысле отличия от физических типов связи) и *лабильности химической связи*. В вершины ХТ авторы настоящего пособия поместили три предельных типа химических связей и соединений, на сторонах и площади которого были расположены примеры конкретных промежуточных типов гомо- и гетероядерных связей и соединений на их основе, иллюстрирующие закономерность перехода от предельных металлических к ковалентным и далее к ионным типам химических связей и соединений. На площади ХТ, в качестве примера соединения с тройным типом связи, приведено интерметаллическое соединение Mg_3Sb_2 . Возможность построения левой стороны «химического треугольника» с размещением на ней в конкретных точках реальных гомоядерных химических связей и соединений была обеспечена только в результате разработанной нами в 1991 г. возможности количественной оценки соотношения степеней ковалентности и металличности для гомоядерных связей и соединений (разд. 3.4.4). Положение гетеросоединений на правой стороне ХТ определялось по формулам Полинга. Позднее О.С. Сироткиным было переосмыслено и уточнено качественное существо такой интегральной характеристики, как СОЭ, закономерно объединяющей и одновременно разъединяющей все многообразие соединений химического уровня организации вещественной материи. Сейчас СОЭ опирается на фундаментальные взгляды классической химии и квантово-механической теории, раскрывающей специфику волновых свойств валентных (обобществленных) электронов и рассматривает химическую связь как универсальное явление наложения друг на друга ковалентного, металлического и ионного состояний обобществленных электронов (интеграл перекрывания). Причем две компоненты, характеризующие природу химического взаимодействия (см. выше): обменная и электростатическая (соответственно, обменный и кулоновский интегралы), определяют через СОЭ специфику равновесия локализации-делокализации обобществленной электронной плотности в межъядерном пространстве в интервале $100 \geq \text{СОЭ} > 0$ (в %). Они же обеспечивают в итоге принципиальную возможность характеристики любого промежуточного (смешанного) типа химической связи и соединения в целом. Целесообразность графического представления этой системы, закономерно связывающей предельные и промежуточные типы химических связей и соединений (в единую *систему химических связей и соединений* – СХСС), в виде «Химического треугольника» (ХТ), а не прямой линии объясняется:

– существованием (в рамках существующих на сегодня моделей) трех предельных типов химических связей и соединений;

– необходимостью последовательного их расположения (в соответствии с законом изменения СОЭ) в ряду: металлические (М), ковалентные (К), ионные (И) и наоборот. Ведь еще Л. Паулинг отмечал, что «можно провести систематизацию веществ по типу связи, начиная от чисто ионной через ковалентную к металлической». То есть не имеет смысла говорить о прямом или обратном металло-ионном переходе и о соответствующих химических связях и соединениях (поэтому нижняя сторона треугольника нами всегда изображалась либо вогнутой, либо не сплошной пунктирной линией);

– необходимостью оценки смешанных связей не только с двойным типом (металло-ковалентным – МК или ионно-ковалентным – ИК), но и более сложным тройным типом (например, ионно-ковалентно-металлическим в интерметаллическом соединении типа Mg_3Sb_2 (рис. 42).

На рис. 43 приведен развернутый вариант «Химического треугольника» 2002 г., который более наглядно демонстрирует черты Системы химических связей, соединений и материалов на их основе, чем вариант, представленный на рис. 42. Причем появление дополнительных левых и правых сторон ХТ позволяет его развернуть и более полно продемонстрировать местоположение различных классов веществ и материалов. СОЭ – степень обобществления электронов, %; К (C_K), М (C_M) и И (C_I) – соответственно ковалентность, металличность и ионность (и их степень в % в конкретных ХС). На рис. 44 приведен еще более современный развернутый вариант «Химического треугольника» 2005 г., который является более точным, чем вариант представленный на рис. 43. Это связано с тем, что сегодня обоснована и показана практическая необходимость учета металличности не только в гомоядерном, но и в любом гетероядерном взаимодействии элементов тонкой структуры материала и разработаны (разд. 3.4.4.) соответствующие методики ее определения (включая квантово-химический метод Хартри-Фока-Рутана). Это практически важно, так как, например, без количественного учета металлической компоненты связи невозможно объяснить появление типичных металлических свойств (электропроводность и т.д.) у интерметаллидов и прогнозировать структуру и свойства материалов на основе бинарных и других соединений. В результате реальные гетероядерные ХС и материалы на их основе должны располагаться на площади ХТ (рис. 44), а не на его правой стороне, как изображалось ранее (рис. 42). Кроме того, в варианте 2005 г. в вершине М (подобно вершине И)

также не может быть расположена реальная связь и соответствующее вещество.

Таким образом первый вариант ХТ через соотношение C_K , C_M и (или) C_{II} (в %) впервые позволил определить конкретное местоположение гомо- и гетероядерных связей, ХС и материалов на левой и правой сторонах, а также на его площади независимо от их агрегатного состояния. Позднее ХТ был усовершенствован: вначале показано, что химические связи и соединения не могут находиться в вершине II (C_{II} не может быть равна 100%), так как в этом случае химическая связь разрушается. Примером может служить распадение или разрушение в воде кристаллической решетки поваренной соли NaCl, когда противоионы натрия (+) и хлора (-) под воздействием растворителя расходятся на такое расстояние, где между ними исчезает обменное взаимодействие и остается только кулоновское – физическое взаимодействие, а ковалентная компонента данного гетероядерного взаимодействия становится равной нулю.

Затем в 2002 г. был разработан и развернутый вариант ХТ (рис. 43), который в настоящей работе представлен на рисунке с внесение ряда принципиальных поправок. Первая из них (рис. 44) – изображение угла левой нижней вершины (M) ХТ пунктиром, подобно вершине (II), так как степень металличности (C_M) гомосвязи (подобно C_{II}) также не может быть равна 100%. Видимо, при C_M , приближающейся или равной 100%, связь становится такой предельно делокализованной и энергетически слабой, что вещество переходит в плазмopodobное состояние, где атомные остовы вещества реально уже не связываются химическим (хотя бы частично локализованным, ковалентным) взаимодействием. Это подтверждается и тем, что наиболее химически выраженным типом связи является преимущественно *ковалентная*, которую открыл Льюис, назвавший ее *чисто химической связью*. А металлическая и ионная компонента лишь в большей или меньшей степени ее «разбавляют» по мере перехода в ХТ от вершины K ($C_K = 100\%$) далее к вершинам M и II в процессе наложения этих компонент на ковалентную. Поэтому C_K не может быть равна 0, так как это означает фактическую ликвидацию химического взаимодействия между атомными остовами и превращение химической связи в чисто физическую связь, в которой нет места обменному взаимодействию между ядрами обобществленными электронами, а степень обобществления электронов (СОЭ) становится равной 0%. Вторая поправка в варианте 2005 г. – это изображение правой стороны ХТ пунктирной линией, в силу причин изложенных выше.

Влияние химической связи (через соотношение двух или трех ее компонент) на местоположение исходных (начальных) фундаментальных классов (I,II), типов (молекулярных – дискретных и немолекулярных – непрерывных), и групп химических соединений (ХС) в единой системе (СХСС) в виде «Химического треугольника» (ХТ), а также основные уровни их периодичности приведены на рис. 43 и 44. В результате стало возможным в рамках единой системы их разделение (классификация) на: *гомо- и гетероядерные* классы (I,II); *индивидуальные химические соединения дискретного – молекулярного* (ХСД) типа (дальтонида) { Ia, IIa и IIa', Ib, IIb и IIb' } и их *ассоциаты и агрегаты* (Σ ХСД, где ХСД ≥ 2); *химические соединения непрерывного – немолекулярного* (ХСН) типа (бертоллиды) { Ic, IIc и IIc' }, в том числе: 1 – Э'₂ и Э'Э'' – гомо- и гетероядерные *низко- или мономолекулярные ХС* (Ia, IIa и IIa'); 2 – [Э' - Э']_n и [Э - Э'']_n – гомо- и гетероядерные *олиго-, высоко- и макромолекулярные ХС* (Ib, IIb и IIb'); 3 – (Э')_M – гомоядерные немолекулярные *металлические ХС* (Ic); 4 – (Э'Э'')_И – гетероядерные неметаллические *ионные ХС* (IIc); 5 – различные варианты молекулярных (ХСД) и немолекулярных (ХСН) ХС с тройным смешанным (ИМК) типом связи, подобно интерметаллиду Mg₃Sb₂ (IIa', IIb' и IIc').

В вершинах «Химического треугольника» (ХТ) располагаются металлические (М), ковалентные (К) и ионные (И) химические соединения, характеризующиеся предельным (100 %) типом химических связей, которые закономерно различаются значениями СОЭ (соответственно 100, 50 и 0%, которые указаны без скобок). В скобках на левой и правой сторонах ХТ указаны степени ковалентности соответствующих гомо- и гетеросвязей. Понятно, что нулевая степень обобществления электронных оболочек (соответствующая теоретически предельной 100%-ной степени ионности химической связи) автоматически приводит к исчезновению химического связывания атомов. Данное утверждение иллюстрируется отсутствием правой нижней вершины ХТ.

На левой стороне ХТ лежат гомоядерные смешанные ковалентно-металлические (КМ) и металло-ковалентные (МК) химические связи и соединения, а на правой – гетероядерные смешанные ионно-ковалентные (ИК) или ковалентно-ионные (КИ). В свою очередь, на площади ХТ располагаются смешанные типы химических связей и соединений с тройным типом химического взаимодействия – ИКМ, КИМ, МИК, ИМК, МКИ и КМИ.

5.3. Общие закономерности изменения строения и свойств веществ и материалов в зависимости от положения в СХСС

Анализ распределения и периодичности расположения основных типов, классов, групп, подгрупп химических соединений в «химическом треугольнике» (рис. 42-44) и особенностей их структуры и свойств свидетельствует об определяющем влиянии на это их элементного состава и типа химического межъядерного взаимодействия.

Изменение строения веществ и материалов можно проиллюстрировать хотя бы тем, что по мере перехода по левой и правой сторонам ХТ снизу вверх (от вершин М и И к вершине К) имеет место:

- постепенное закономерное преобразование типично металлических и ионных кристаллических немолекулярных (непрерывных) химических структур и соединений бертоллидного типа в молекулярные (дискретные: макро-, олиго- и мономолекулярные) дальтонида типа;
- соответствующее снижение их способности к кристаллизации (и повышением способности к аморфизации);
- понижением их электро- и теплопроводности, плотности и т.д.;
- закономерный переход к преимущественному существованию соединений в н.у. не в виде твердых и жидких (конденсированных), а в виде низкомолекулярных газообразных веществ – галогенидов или оксидов, типа F_2 или CO (в районе вершины К на ХТ).

Фундаментальность предложенной химической системы в виде ХТ наглядно раскрывается при внимательном ее рассмотрении. Ведь очевидно, что по мере перехода от вершин И и М к вершине К происходит постепенное закономерное изменение СОЭ и соотношения C_K , C_M , C_I и, соответственно, структуры и свойств химических соединений. Причем, при равенстве двух последних – степени ковалентности (50/50), происходит качественный скачок: у химического вещества появляется возможность перехода от существования в виде металлических и ионных непрерывных (немалекулярных) соединений бертоллидного типа (нижняя половина ХТ) к существованию в дискретной дальтонидной (молекулярной: моно-, олиго- и макромолекулярной) форме (верхняя половина ХТ). То есть число ядер (атомных остовов) в химическом соединении (ХС) становится конечным. А отдельные дискретные молекулы вещества уже связываются в ассоциаты и агрегаты качественно другим типом взаимодействия – ван-дер-ваальсовым или водородным межмолекулярным. Чем ближе ХС будет находиться к вершине К (промежуточные СОЭ и максимальная степень ковалентности), тем меньшее число атомных остовов (ядер) будет содержаться (но не менее двух) в его структуре (N_2 , O_2 , NO , CO и т.д.) и тем

меньше будет уровень характерного для него («остаточного» от химического) межмолекулярного взаимодействия.

В результате возрастает вероятность существования ХС (в нормальных условиях) в газообразном, а не в жидком и твердом (конденсированном) агрегатном состоянии. Примером, подтверждающим этот вывод, может служить ряд химических соединений, в котором по мере роста соотношения C_K/C_M гомосвязи в их биядерных молекулах: 67/33, 74/26, 79/21 и 100/0, логично изменяется (уменьшается) уровень межмолекулярного вандер-ваальсового взаимодействия и их агрегатное состояние: I_2 – кристалл с металлическим блеском, Br_2 – жидкость, Cl_2 и F_2 – газы. В итоге принцип «единства и различия» всего многообразия химических связей и органических (углеродных), элементоорганических (смешанных) и неорганических (безуглеродных) соединений, заложенный в системе, позволяет в принципе оценивать и прогнозировать не только собственно химическую организацию строения вещества, но и надмолекулярную ее составляющую.

Аналогично можно проследить, сравнить и далее прогнозировать способность целых классов химических веществ к кристаллизации, стеклообразованию (аморфизации), изменению их электро- и теплопроводности и т.д. Ясно, что чем ближе тип химической связи (образующий конкретное ХС) будет находиться к вершинам М и И химического треугольника, тем больше будет его способность к кристаллизации и меньше к стеклообразованию (аморфизации). Аналогичен и ход общей закономерности изменения электропроводности ХС, с соответствующим пониманием отличий в механизме (электронный в металлах или ионный в расплавах и растворах солей) и в условиях протекания этого явления для гомоядерных (ковалентно-металлических, типа Na и Cs) и гетероядерных (ковалентно-ионных, типа NaCl и ковалентно-металло-ионных Mg_3Sb_2) соединений.

При этом корректность сравнения и прогноза химической структуры и конкретных свойств отдельных классов химических соединений потребовала представления системы ХТ в новом развернутом виде (рис. 43-44), т.е. с несколькими параллельно расположенными левыми и правыми сторонами-осями. Для гомосоединений: *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов (левая сторона ХТ) для гетеросоединений: Э-О - элементооксаны (оксиды различных элементов), Э-N -элементоазаны (нитриды), Э-S (элементотианы) и так далее (правая сторона и площадь ХТ).

Отметим, что положение конкретной связи и соединения на ее основе (точка или область для группы соединений) в ХТ на первом уровне их систематизации определяется через соответствующий вклад основных химических компонент связи (в %), то на втором уровне, для олиго- и макро-

молекулярных соединений (когда тип связи между СПЗ практически един) их положение дополнительно должно конкретизироваться в зависимости от молекулярной массы вещества (например, на еще одном дополнительном уровне осей). То есть «органическая химия» начинается с углеводов (область 3 приближенная к вершине К на правой стороне ХТ на рис. 43 и 44), которую далее необходимо развернуть с помощью дополнительных осей.

Ниже на ряде конкретных материалов мы более подробно продемонстрируем влияние местоположения вещества и материала в СХСС на их структуру, строение и свойства.

С помощью «Химического треугольника» фактически впервые *появляется принципиальная возможность*:

- проследить (исследовать) взаимосвязь между элементарным составом химического гомо- (левая сторона) или гетеро- (правая сторона) соединения любого класса, типом его химической связи, структуры и свойствами;
- прогнозировать на этой основе структуру и свойства новых веществ и материалов.

Фундаментальной химической основой предложенной системы, в отличие от Периодической системы физических соединений – атомов, является не масса химического соединения в целом (так как она теряет свой смысл в химических немолекулярных соединениях, т.е. соединениях с преимущественно металлическим и ионным типом связи), а характеристики химической связи. Кроме того, современное понимание того, что химическая связь – это те же самые обобществленные (валентные, в преимущественно ковалентных соединениях) электроны (а не все электроны атомного остова), позволяет прогнозировать подкрепление данной системы со временем и фундаментальным закономерным изменением массы обобществленных электронов (или индивидуальных химических веществ). А законы периодичности и на этом уровне должны себя проявить.

Ведь уже определены (рис. 43-44) границы существования вещества в виде металлических и неметаллических материалов (моно- и макромолекулярных), достаточно очевидна возможность использования данной системы и для прогнозирования структуры и свойств преимущественно ионных, ковалентных, металлических веществ и далее полимерных, металлических и керамических материалов на их основе.

Причем также очевидно, что периодическая система атомов Д.И. Менделеева, как система более низкого уровня структурной организации вещества по сравнению с химическим (в рамках двухуровневой организа-

ции в виде атомно-молекулярного учения), естественно поглощается представленной системой ХТ, так как размещается на ее левой стороне в виде соответствующих гомоядерных соединений атомов s -, p -, d - и f -элементов. Фактически «химический треугольник» представляет еще более сжатый вариант «концентрации и свертывания основополагающей фундаментальной химической информации» и можно добавить материаловедческой информации (согласно удачно предложенной формулировке Г.А. Ягодина, правда, в приложении к периодической системе элементов).

Таким образом, рассмотренный выше «Химический треугольник» несет в себе признаки фундаментально новой системы – химической (СХСС), позволяющей положить начало объединению всего многообразия химических связей, соединений и материалов на их основе.

Понятно, что предложенная и рассмотренная выше система химических связей и соединений далека до полного завершения и совершенства, да и вряд ли имеет смысл говорить об этом, так как любая система предполагает дальнейшее ее развитие и эволюцию. Объективно система будет развиваться и надстраиваться и дальше. Однако главное, что в этой системе впервые заложены такие фундаментальные основы и принципы, которые позволяют раскрыть качественное единство и одновременно специфику химических связей, соединений, веществ и материалов (опирающиеся на их фундаментальную индивидуальность и отличия от физических явлений). Это позволяет оценивать их количественное многообразие в рамках единых универсальных подходов с опорой на достижения классической теоретической и практической химии, с учетом квантово-механической теории. Поэтому следует ожидать, что принципиального изменения предложенной системы (СХСС) не произойдет. А так как теперь постоянно поднимаются вопросы о необходимости дальнейшего совершенствования данной системы, оценки ее прогнозирующей способности и т.д., то нет сомнения и в том, что рождение системы химических связей и основных исходных соединений (веществ) и материалов принципиально состоялось.

В завершение отметим, что рассмотренная система химических связей и соединений (СХСС) представляет собой результат синтеза следующих основных составляющих: теории химического строения вещества А.М. Бутлерова, Периодической системы Д.И. Менделеева, идей Х.Г. Гримма и Л. Полинга (о принципиальной возможности систематизации веществ по типу химических связей) и осознанного понимания необходимости направленных попыток по раскрытию фундаментальной индивидуальности химии в сравнении с физикой и другими естественными науками. Принципиальная возможность объединения в предложенной

системе практически любых классов химических соединений (органических, неорганических, элементоорганических) позволяет надеяться на возможность ее использования как стержневой основы единой теории строения химических соединений, веществ и материалов на их основе.

5.4. Исходная классификация веществ и материалов по различным признакам в зависимости от их положения в СХСС на классы, типы и группы

Сегодня все химические соединения (химические вещества) и материалы изначально предлагается классифицировать в зависимости от структурных особенностей, определяемых местоположением в СХСС разделять по следующим трем основным признакам (рис. 42-44):

1 – *по однородности состава и набору химических компонент связи (или по наличию двух или трех компонент химической связи) на два основных класса: гомоядерные и гетероядерные;*

2 – *по признаку дискретности или непрерывности структурной организации на два основных типа: молекулярные (дискретные или конечнаядерные: моно-, олиго- и макромолекулярные) – дальтониды и немолекулярные (непрерывные или бесконечнаядерные) – бертоллиды;*

3 – *по преобладанию одной из трех компонент связи и разновидности типа структуры на три основных группы: ковалентные (молекулярные гомо- и гетеросоединения), металлические (немолекулярные гомо- и гетеросоединения) и ионные (немолекулярные гетеросоединения).*

На рис. 45 и 46 приведено дальнейшее разделение *двух основных классов соединений (гомо- и гетероядерных) и далее на соответствующие типы, группы, подгруппы и т.д. и примеры конкретных веществ.*

Затем должны следовать классификации *по элементному составу*, например, по наличию или отсутствию углерода в составе соединения: *углеродные («органические»), безуглеродные («неорганические») и смешанные («элементоорганические»), оксиды, углеводороды и т.д.* Эти классификации может распространяться и на конкретные материалы, с последующим их развитием в виде традиционных классификаций по структуре, свойствам, областям применения и т.д.

Последующая же классификация химических соединений с разделением их на соответствующие подклассы, подгруппы, ряды, виды, разновидности и так далее может быть основана на уже существующих и разработанных ИЮПАК в настоящее время более частных классификациях, с обязательным установлением одинакового старшинства элементов для ор-

ганических (сейчас это фтор) и неорганических (сейчас в неорганических полимерах это таллий) соединений при образования их названий. В том числе *по формам объединения индивидуальных молекулярных соединений* (молекулярных комплексов) в результате действия остаточных от химических (вторичных) взаимодействий следует различать *молекулярные ассоциаты, агрегаты и т.д.* Примером макромолекулярного агрегата может служить полимер (полиэтилен или дерево), представляющий смесь индивидуальных олиго- и макромолекул, связанных в единую полимерную систему ван-дер-ваальсовым или водородным межмолекулярным взаимодействием.

Особо следует обратить внимание на то, что если все реальные *химические связи* логично называть *смешанными (или промежуточными)*, то *химические соединения* по названию той компоненты связи, которая преобладает (*металлические, ионные или ковалентные*). При этом промежуточные гомосоединения, на основе As, Sb, Sn (рис. 45) и гетеросоединения, типа Al_2O_3 , логичнее называть *переходными* в силу их нахождения в СХСС вблизи границы перехода молекулярных ($C_K \geq 50\%$) соединений в немолекулярные ($50\% \geq C_K$) и, соответственно, способностью существовать в виде двух структурных типов и относительной легкостью их переходов друг в друга. Переходные типы существуют в виде молекулярных (ковалентных неметаллических) и немолекулярных (металлических) гомосоединений или в виде молекулярных и немолекулярных (ионных) гетеросоединений. Именно этим же переходным типом связи и структуры можно объяснить амфотерные свойства кислородных соединений алюминия. Примером промежуточного или точнее переходного гетеросоединения может служить Al_2O_3 , ввиду возможности образования им структуры либо в виде тетраэдра (к.ч. Al = 4 и C_K связи Al–O выше), либо в виде октаэдра (к.ч. Al = 6 и C_K связи Al–O падает).

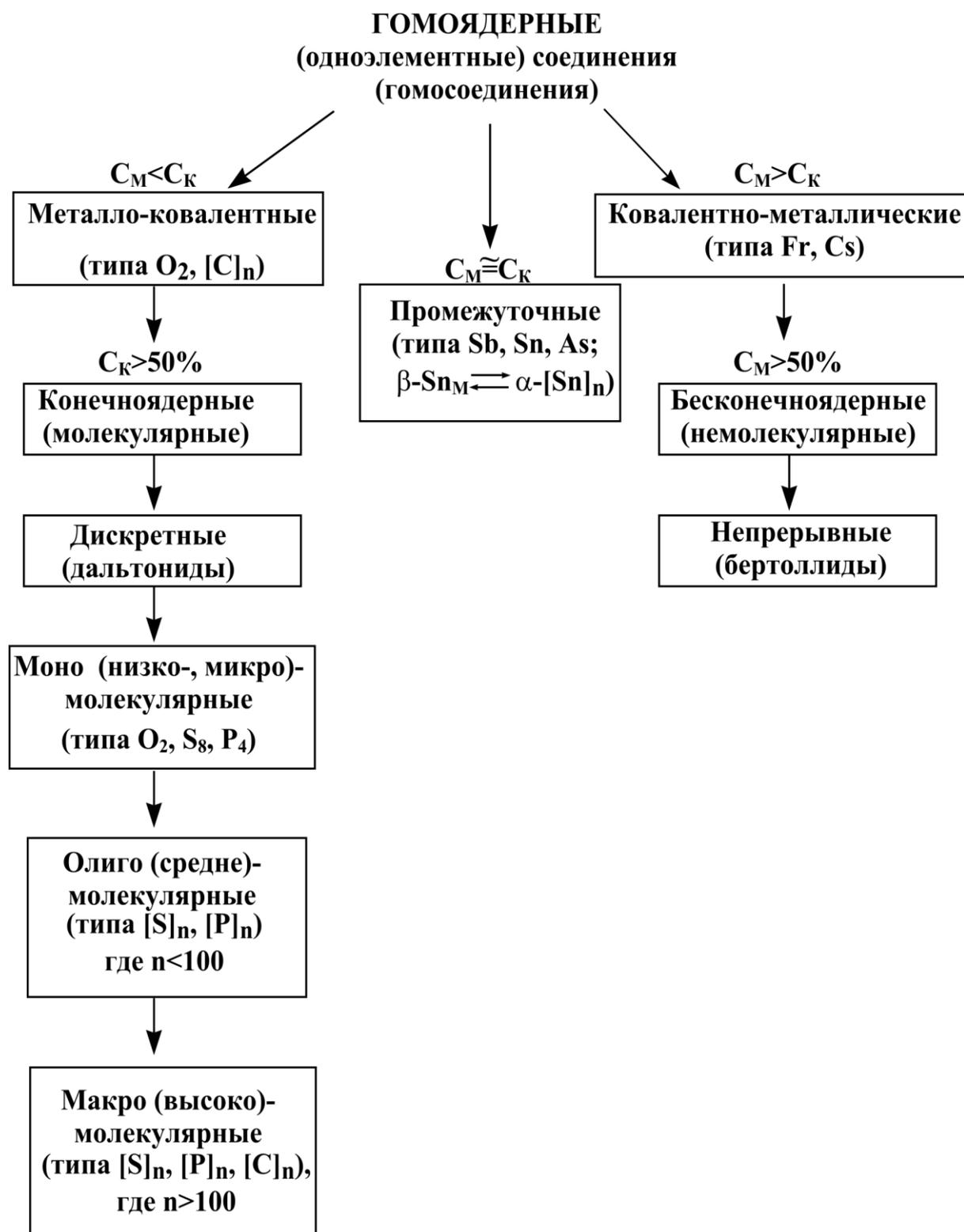


Рис. 45. Классификация гомоядерных (одноэлементных) соединений, веществ и материалов по преобладающему типу химической связи и другим производным характеристикам,

где n – число ядер (атомных остовов) в молекулярных соединениях,

M – металличность

5.4.1. Классы соединений и материалов

В соответствии с рассмотренной выше классификацией соединений, веществ и материалов по различным признакам в зависимости от их положения в СХСС и данными рис. 45 и 46 более подробно рассмотрим *два их класса: гомо- и гетероядерный.*

5.4.1.1. Гомоядерный

Класс гомоядерных соединений s -, p -, d - и f -элементов (I), веществ и материалов на их основе (т.е. материальные объекты построенные из одного вида элементов), располагается в СХСС (рис. 43 и 44) на левой стороне «Химического треугольника» (ХТ). Фактически речь идет о необходимости наполнения Периодической системы элементов Д.И. Менделеева качественно новым содержанием и представлением ее не в виде системы индивидуальных атомов, а в виде системы гомоядерных связей и соединений (табл. 34). В этом виде она более наглядно раскрывает химическую сущность структурной организации соединений, веществ и материалов в рамках единой СХСС. Это, как будет показано ниже, имеет особое значение для прогнозирования и оценки структуры и свойств различных металлических и неметаллических материалов.

В целом давно известно, что при переходе от элементов, находящихся в правой части Периодической системы (внутри периодов) в левую, и от элементов, находящихся в верхней части (внутри групп) сверху вниз, имеет место тенденция к росту металлической составляющей химической связи в гомоядерных соединениях на их основе, с соответствующим уменьшением ковалентной. Количественных характеристик до последнего времени не было.

В результате, по своей способности к образованию гомоядерных химических связей и соединений атомы условно разделялись на 4 основных группы: 0 – инертные; I – способные к образованию преимущественно гомоядерных ковалентных химических связей и соединений; II – способные к образованию преимущественно металлических гомоядерных связей и соединений; III – переходных или «полуметаллических» гомоядерных связей и соединений.

В общем виде способность атомов к образованию гомоядерных связей и соединений с числом атомных остовов в их структуре более двух, закономерно «увеличивается» (в смысле роста числа атомных остовов, участвующих в образовании соответствующих химической связи и химического соединения) по диагонали, соединяющей верхний правый и нижний

левый углы периодической системы (ПС). То есть в правом верхнем углу ПС вначале находятся инертные одноатомные газы (неон, аргон и т.д.), которые в н.у. не образуют химические гомосоединения, затем появляются двухъядерные, трехъядерные и далее n -ядерные ковалентные (с конечным числом ядер или атомных остовов) соединения дискретного – молекулярного типа, далее многоцентровые связи и металлические соединения непрерывного типа, т.е. происходит постепенная преобразование типично ковалентных связей в металлические. Иллюстрацией этого является диагональный ряд: He, F₂, S₂ (S₄, S₈, [S] _{n}) и далее металлические гомоядерные соединения ванадия, германия, индия, бария, золота, цезия и франция.

Естественной границей между гомосоединениями типичных неметаллов и металлов являются полуметаллы (металлоиды), к которым в первую очередь относят кремний, германий, мышьяк, сурьму и олово. Традиционно эту границу между металлами и неметаллами на качественном уровне исходя из свойств материалов проводят по линии, приведенной в табл. 35. Элементы, прилегающие к данной границе, проявляют как металлические, так и неметаллические свойства, поэтому называются полуметаллом или металлоидом. В отличие от первых двух гомосоединений, три последних полиморфны и существуют как в виде металлических, так и неметаллических модификаций (желтые мышьяк – As_{нем} и сурьма – Sb_{нем} нестабильны и при слабом нагреве или воздействии света переходят в серые металлические модификации, белое олово Sn_{мет} переходит в неметаллическую – алмазоподобную при охлаждении).

Кроме того, электронная конфигурация атомов определяется их положением в периодической системе Д.И. Менделеева и, в свою очередь, связана с характером химического взаимодействия атомных остовов, определяя электронную структуру химических соединений и специфику химического строения (структуры) конкретных молекулярных гомо- и гетероядерных соединений и их свойств в общем виде.

Однако реально очевиден вывод, что Периодическая система атомов в традиционном виде не представляет возможность прямой количественной оценки различных типов химического взаимодействия и разработки приемлемых общих правил для их прогнозирования в многочисленных классах химических соединений. Поэтому количественная оценка соотношения ковалентности и металличности гомоядерных связей крайне важна для прогнозирования структуры и свойств веществ и различных материалов на их основе.

Таблица 35

«Диагональная линия», которую часто проводят для приблизительного разделения положения неметаллов (справа от жирной линии) и металлов (слева от жирной линии) в периодической системе элементов

13	14	15	16	17	18
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Выше было отмечено, что электронно-ядерный, или «тонкий», уровень структурной организации материала (характеризующийся прежде всего характером распределения электронов в межъядерном пространстве), в нормальных условиях является исходным для всех других перечисленных выше уровней, так как является тем реальным фундаментом, на котором в соответствующем соединении строится вся остальная структурная иерархия. Отказ от тотального использования термина «атомная структура» материала связан с осознанным пониманием того, что атома как индивидуальной частицы в большинстве реальных материалов не существует, а «химически связанный атом» – это уже элемент химической структуры: либо в виде ядра (H^+ в молекуле H_2), либо в виде атомного остова (Fe^{2+} в кристаллической решетке металлического железа).

В табл. 34 на основе количественной оценки металлической (C_M) и ковалентной (C_K) компонент гомоядерной связи элементов ПС, образующих тонкую структуру любого материала, представлена Система гомоядерных химических связей, соединений, веществ и материалов на их основе. Такие данные позволяют изучить их влияние на возможность образования двух основных типов (молекулярных и немолькулярных) химических соединений (ХС) и соответствующее разделение веществ и материалов на их основе на металлы и неметаллы.

Для получения значений приведенных выше двух компонент гомоядерных связей элементов ПС использовались способы и формулы, приведенные в главе 3 настоящего пособия, основанные на количественной оценке соотношения C_K/C_M соответствующих связей, как через электроотрицательность (χ , ЭО) или потенциал ионизации (I_1), так и через анализ

смещения центра тяжести зарядовой плотности $\{P(x)\}$ ОЭ – момента первого порядка (M_1) по методу Хартри-Фока-Рутана (МО ЛКАО) в приближении РМЗ.

Данные табл. 34 свидетельствуют, что специфика строения гомоядерных химических соединений и их свойств (включая агрегатное состояние) определяется в первую очередь особенностями их химической связи. Это позволило определить необходимость и возможность конкретизации первого фундаментального уровня классификации (разделения) гомоядерных химических соединений ПС по преобладанию одной из двух компонент связи и на количественной основе провести ее практически. В общем виде тенденция изменения типа гомосвязи может быть представлена как диагональное изменение соотношения степеней ковалентности и металличности. При этом гомоядерное соединение фтора в виде биядерной молекулы F_2 может условно характеризоваться предельной 100% ковалентностью связи F-F (а соответственно и 0% металличностью).

Характеристика различных металлических и неметаллических структур гомоядерных соединений в табл. 34 подразумевает их разделение на ряд следующих видов:

O_2 $\frac{89,40}{10,60}$ Кислород	– ковалентные низкомолекулярные соединения дискретного типа со строго определенным минимальным числом ядер или ядерных остовов в их структуре (2, 3, 4, 6, 8...), например 2 и 3 ядра для O_2 и O_3 .
--	---

$[C]_n^{1,2,3}$ $\frac{68,35}{31,65}$ Углерод	– ковалентные многоядерные средне- (олиго-, где $n \leq 100$), высоко- (макро-, где обычно $n > 100$) молекулярные соединения (дискретного типа) с линейной (к.ч. = 2) или одномерной, разветвленной или плоскосетчатой (к.ч. = 3), или двухмерной организацией (где n – степень полимеризации), а также объемносетчатой (к.ч. = 4) или трехмерной структурой (полимерные тела).
---	--

Al_M $\frac{44,52}{55,48}$ Алюминий	– металлические многоядерные соединения (непрерывного или бесконечнаядерного типа) с числом катионов (типа Al^+) в кристаллической решетке, стремящимся к бесконечности (∞).
---	--

По признаку дискретности или непрерывности структурной организации гомосоединений ПС вещества и материалы естественно разделяются на две основных группы (рис. 43 и 44): *ковалентные* (Ia и Ib) или молекулярные (дискретные – конечнаядерные) и *металлические* (Ic) или немолькулярные (непрерывные – «бесконечнаядерные»).

Первая группа преимущественно ковалентных связей, характеризуемых соотношением C_K/C_M (в %) в интервале от 100,00/0,00 (у F_2) до 50,07/49,93 (у $[Sb]_n$), охватывает (табл. 34) неметаллические гомосоединения 16-ти р-элементов 13-17 групп ПС от F до Sb в ряду: F, O, N, Cl, Br, C, S, Se, I, P, At, Te, As, B, Si, Sb. Причем данные по соотношению C_K/C_M , полученные нами (табл. 34) для связи At-At, равные 55,69/44,31, свидетельствуют о преимущественной ее ковалентности, подтверждая предположение о молекулярной биядерной структуре этого соединения, построенного подобно другим галогенам, но характеризующегося сочетанием свойств неметаллов (галогенов) и металлов (типа Po, Pb и др). В итоге I группа гомоядерных связей и соединений элементов расположена в правой верхней части ПС, начиная со F_2 .

Вторая группа преимущественно металлических связей, характеризуемых соотношением C_K/C_M в интервале от 49,38/50,62 (у Po_M) до 18,59/81,41 (у Cs_M), охватывает металлические гомосоединения р-, d- и s-элементов 1-16 групп ПС, являясь значительно более многочисленной чем первая и занимая прежде всего левую и среднюю часть длиннопериодного варианта ПС. Гомоядерные связи этих 47 элементов ПС (не считая дополнительно франция, радия, лантанидов и актинидов) и их лабильность обеспечивают образование соответствующего количества различных металлов и их полиморфных модификаций.

В результате, на основе полученных в работе данных, можно уточнить положение «диагональной линии», традиционно (табл. 35) приводимой для разделения металлов и неметаллов, которая в табл. 34 (в виде жирной сплошной линии) проходит между парами элементов гомосоединений со связями: B-Al, Al-Si, Ga-Ge, In-Sn, Pb-Sn, Bi-Sb, Po-Te, Po-At.

Естественно, что переход от одной к другой из двух вышеперечисленных основных групп является постепенным. Особо следует отметить существование на границе этих двух основных групп (металлов и неметаллов) многоядерных переходных гомосоединений четырех элементов, наиболее ярко проявляющих свою двойственность. Три из них (мышьяк, сурьма и олово) существуют (табл. 34) в виде двух полиморфных форм (металлической и полимерной), а один – Ge (при практическом равенстве C_K и C_M связи Ge – Ge) обладает алмазоподобной полимерной структурой (полимерное тело) и одновременно обладает целым комплексом признаков и свойств, присущих металлическим или интерметаллическим соединениям. Специфику структуры гомоядерных соединений существующих в виде двух полиморфных форм (\mathcal{E}_M и \mathcal{E}_H) и причины этого явления можно связать с приблизительным равенством $C_K \approx C_M$ связей этих элементов и соответствующей электронной кон-

фигурацией элементов их образующих (s^2p^2 и s^2p^3). Следует помнить, что переход полимерной формы в металлическую должен быть следствием соответствующего изменения типа связи гомоядерного соединения. Например, белое металлическое олово (β -форма), получается при повышении температуры выше 286 К (до 298 К) из серого полимерного олова (α -форма). Это сопровождается изменением алмазоподобной структуры и свойств последнего, когда имеет место рост к.ч. с 4 до 6 и плотности с 5,75 до 7,31 г/см³. Естественно, что C_M связи должна в этом случае возрасти (табл. 34).

В результате появления переходных веществ в точке пересечения граничных линий четырех гомосоединений элементов Al, Ga, Si и Ge происходит раздвоение жирной линии (с охватом жирным пунктиром гомосоединений элементов Ge, As, Sn, Sb), которая затем вновь объединяется в точке пересечения границы гомосоединений других четырех элементов (Sb, Te, Bi и Po).

Далее внутри *первой группы* (ковалентных соединений) по признаку конечно- или «бесконечноядерные» вещества следует выделить три *подгруппы* гомосоединений: *Ia*, *Ib* и *Iv*.

Подгруппа *Ia* (отделенная в табл. 34 тонкой пунктирной линией) включает в себя 7 биядерных молекулярных соединений элементов 15-17 групп ПС: F, O, N, Cl, Br, I, At, которые характеризуются изменением соотношения C_K/C_M (в %) в интервале от 100,00/0,00 до 55,69/44,31. В результате подтверждается фундаментальное химическое положение, утверждающее, что ковалентносвязанность (или преобладание ковалентной компоненты связи над любой другой) элемента в химическом соединении является основным условием образования молекулярного – дискретного вещества (с ограниченным числом элементов в структуре) и материала на его основе. Эти материалы построены из отдельных молекул, например макромолекул целлюлозы в дереве или макромолекул полиэтилена, связанных между собой соответственно межмолекулярным водородным или ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Подгруппа *Ib* состоит из одно- и двухмерных олиго- и макромолекул на основе 6-ти элементов: P, As, Sb, S, Se, Te.

Подгруппа *Iv* – промежуточных (или переходных) многоядерных гомосоединений, между типично *ковалентными (молекулярными)* и *металлическими*: к ним следует отнести преимущественно ковалентные соединения r -элементов 13 и 14 групп ПС (характеризуемые приблизительно равными или близкими по величине C_K и C_M гомоядерными связями и соответствующей электронной конфигурацией s^2p^1 и s^2p^2) в виде алмазоподобных полимерных кристаллов гомосоединений $[B]_n^3$, $[C]_n^{1,2,3}$, $[Si]_n^3$, $[Ge]_n^3$, $[Sn]_n^3$. В этих соединениях степень полимеризации – n (или число ядер в их структуре) реаль-

но определить невозможно. Это связано с тем, что они построены не из индивидуальных макромолекул (или высокомолекулярных соединений) с определенной n (связанных относительно слабым межмолекулярным ван-дер-ваальсовым взаимодействием), а являются трехмерными ковалентными структурами (монокристаллами), называемыми часто *полимерными телами*. Поэтому применение к ним понятия молекулы или макромолекулы (т.е. индивидуальной «частички» дискретного соединения с определенным числом ядер) уже не имеет смысла и по признаку «бесконечнойядерности» эти соединения являются уже более родственными металлическим структурам, а по признаку «ковалентносвязанности» ядер к ковалентным.

Причем в следующем ряду этих гомосоединений ($[C]_n^{1,2,3}$, $[Si]_n^3$, $[Ge]_n^3$, $[Sn]_n^3$) вместе с ростом C_M и постепенным преобразованием ковалентной связи в металлическую наступает момент, когда имеет место образование связи Sn-Sn, которая обеспечивает существование уже двух полиморфных форм: металлической и неметаллической (ковалентной) полимерной (табл. 34). А далее в гомосоединении Pb имеет место качественный скачок превращения гомоядерной связи Pb---Pb в классическую многоцентровую металлическую с образованием типичного металла (Pb_M).

Анализ влияния изменения соотношения C_K/C_M гомоядерной связи на структуру соединений в ряду элементов 16 группы ПС от кислорода к теллуру свидетельствует, что с увеличением C_M (и соответствующим уменьшением C_K) происходит увеличение числа ядер в устойчивых при нормальных условиях типах ХС на их основе: кислород – 2, сера – 8, селен и теллур – n и полоний – «бесконечнаяядерная» кристаллическая металлическая решетка. Аналогичное влияние роста C_M гомоядерной связи на увеличение числа ядер в структуре веществ наблюдается и для гомоядерных соединений элементов 15 группы ПС сверху вниз. При этом необходимо отметить, что при переходе от гомосоединений элементов 17 и 16 групп ПС к 15 и далее к 14 (внутри соответствующих периодов ПС справа налево) имеет место факт дополнительного влияния электронной конфигурации ядер (атомных остовов) на способность к образованию низкомолекулярных (моно-), олиго- (или мезо-) и высокомолекулярных, а далее и металлических соединений. То есть при переходе от 17 и 16 к 15, 14, 13 группам и далее (внутри соответствующего периода ПС) в целом увеличивается многоядерность соответствующих гомосоединений. Причем по мере роста C_M гомоядерной связи элемента внутри периодов справа налево и по мере роста его номера (сверху вниз) вероятность образования стабильных низкомолекулярных веществ (типа F_2 , O_2 и т.д.) постепенно уменьшается. То есть во втором периоде в обычных условиях гомосоединения образуют максимальное число газообразных мономеров 3 (биядерные

молекулы F_2 , O_2 и N_2), в третьем – 2 (Cl_2 , S_8 , при этом число ядер в мономере все равно увеличивается), в четвертом – 1 (Br_2) и т.д.

Влияние показателя соотношения компонент C_M/C_K – ПСК, как структурного параметра на рост числа ядер в веществе демонстрируется табл. 36 и 37: с его ростом увеличивается многоядерность системы (соединения, вещества, тонкой структуры материала), а при значениях около 1 и выше образуются немолекулярные многоядерные металлические соединения.

Это позволило разделить материалы на их основе на две группы: металлические и неметаллические, например для неметаллических гомоядерных соединений *показатель соотношения компонент* (ПСК) варьируется от 0 (F_2) до 0,98 ($[Si]_n$), а для типичных металлических ПСК – от 1,02 (Po_M) до 4,38 (C_{SM}).

Таким образом, анализ соотношения компонент гомоядерной химической связи элементов позволил на количественной основе произвести разделение гомоядерных соединений и материалов на их основе на металлы и неметаллы (с выделением соответствующих классов, групп и подгрупп) и уточнить положение «диагональной линии» разделяющей эти два класса материалов в Периодической системе.

В результате представленных в табл. 34-37 данных (полученных авторами совместно с С.Н. Ивановой) показана реальная возможность прогнозирования влияния соотношения основных компонент связи на структуру и свойства (включая агрегатное состояние) гомоядерных металлических и неметаллических соединений элементов ПС и материалов на их основе.

**Характеристики связи и ПСК гомоядерных металлических
и неметаллических материалов**

Элемент	C _М , %	C _К , %	ПСК	Элемент	C _М %	C _К , %	ПСК
1	2	3	4	5	6	7	8
F ₂	0	100	0	Se _{п,8}	34,79	65,29	0,53
O ₂	10,6	89,4	0,12	I ₂	40,76	59,24	0,69
N ₂	21,2	78,8	0,27	P _{4,п}	43,38	56,62	0,77
Cl ₂	26,21	73,79	0,35	At ₂	44,31	55,69	0,79
Br ₂	28,94	71,06	0,4	Te _п	45,08	54,92	0,82
[C] _п ^{1,2,3}	31,65	68,35	0,46	[As] _п ²	46,71	54,29	0,86
S _{8,п}	34,25	65,75	0,52	As _М	46,84	53,16	0,88
B _п	48,97	51,03	0,96	Ru _М	58,48	41,51	1,41
[Si] _п ³	49,73	50,27	0,98	Os _М	58,79	41,21	1,43
Sb _п	49,94	50,06	0,99	V _М	58,84	41,16	1,43
Ge _М	50,54	49,46	1,02	Hg _М	58,84	41,13	1,43
Po _М	50,62	49,38	1,02	Be _М	60,31	39,69	1,51
Cu _М	50,67	49,33	1,03	Ag _М	60,89	39,11	1,56
Sb _М	51,04	48,96	1,04	Mo _М	61,29	38,71	1,58
[Sn] _п	52,34	47,66	1,09	Pd _М	61,35	38,65	1,59
Bi _М	52,80	47,20	1,12	Au _М	61,38	38,62	1,60
Ni _М	53,20	46,80	1,14	Pt _М	61,39	38,60	1,60
Co _М	53,33	46,67	1,14	W _М	61,52	38,48	1,60
Zn _М	53,45	46,54	1,14	Ta _М	64,36	35,64	1,80
Sn _М	54,38	45,62	1,19	Ti _М	64,38	35,62	1,80
Pb _М	55,02	44,98	1,22	Mg _М	66,74	33,26	2,00
Al _М	55,48	44,52	1,24	Zr _М	66,86	33,14	2,02
Ga _М	55,76	44,24	1,26	Hf _М	67,29	32,71	2,05
Rh _М	55,78	44,22	1,26	Sc _М	67,75	32,25	2,1
Fe _М	55,98	44,02	1,27	Y _М	69,64	30,36	2,29
Mn _М	56,16	43,84	1,28	La _М	69,85	30,15	2,31
Ir _М	56,31	43,69	1,28	Ca _М	73,49	26,51	2,77
In _М	56,36	43,64	1,30	Sr _М	75,69	24,31	3,11
Cr _М	56,49	43,51	1,30	Ba _М	76,02	23,98	3,2
Tl _М	57,48	42,52	1,35	Li _М	76,57	23,42	3,26
Re _М	57,82	42,18	1,37	Na _М	77,48	22,51	3,44
Cd _М	57,88	42,12	1,37	K _М	79,33	20,67	3,83
Tc _М	58,46	41,54	1,41	Cs _М	81,41	18,59	4,38

Изменение структуры (молекулярная и металлическая, тип кристаллической решетки по Ахметову и т.д.) этих соединений приведен в табл. 38.

Тип кристаллической решетки (при 298 К) и температуры плавления гомоядерных металлических материалов по Хаускрофту и Констебл приведены в табл. 39. При этом легко продемонстрировать влияние типа связи (рис. 31, 34, 35, 36) через соотношение C_K и C_M на структуру и объяснить ее влияние на температуру плавления металлов (табл. 39), удельное электрическое сопротивление (табл. 40) и другие характеристики некоторых из них (табл. 41).

Из данных табл. 40 очевидно, что при переходе от металлов к неметаллам, т.е. с ростом ковалентности и уменьшением металличности, растет удельное электрическое сопротивление материала.

Влияние типа химической связи на ее энергию и свойства некоторых металлов приведены в табл. 41

Наиболее простым вариантом корреляции состава и преобладающего типа связи со структурой и свойствами конкретных химических веществ и материалов является случай гомоядерных, преимущественно металлических и гетероядерных ионных соединений и материалов на их основе.

Неметаллические и металлические соединения s и p-элементов ПС

		F ₂ 0/100=0		F ₂ C _M /C _K =ПСК	
		O ₂ 10,60/89,40=0,12	Cl ₂ 26,21/73,79=0,35		
		N ₂ 21,20/78,80=0,27	S ₈ , [S] _n ¹ 34,25/65,75=0,52	Br ₂ 28,94/71,06=0,4	
[C] _n ^{1,2,3} 31,65/68,35=0,46	[P] _n P ₃ 43,38/56,62=0,77	[Se] _n ¹ Se ₈ 34,79/65,29=0,53		I ₂ 40,76/59,24=0,69	
[B] _n ³ 48,97/51,03=0,96	[Si] _n 49,73/50,27=0,98	As _M [As] _n ² 46,84/53,16=0,88 46,71/54,29=0,86	[Te] _n ¹ 45,08/54,92=0,82	At ₂ 44,31/55,69=0,79	
Be _M 60,31/39,69=1,57	Al _M 55,48/44,52=1,24	[Ge] _M ³ 50,54/49,46=1,02	Sb _M [Sb] _n ² 51,04/48,96=1,04 49,94/50,06=0,99	Po _M 50,62/49,38=1,02	
Li _M 76,57/23,42=3,26	Mg _M 66,74/33,26=2,00	Ga _M 55,76/44,24=1,26	Sn _M [Sn] _n ² 54,38/45,62=1,19 52,34/47,66=1,09	Bi _M 52,80/47,20=1,12	
Na _M 77,48/22,51=3,44	Ca _M 73,49/26,51=2,77	In _M 56,36/43,64=1,30	Pb _M 55,02/44,98=1,22		
		K _M 79,33/20,67=3,83	Sr _M 75,69/24,31=3,11	Tl _M 57,48/42,52=1,35	
		Rb _M 80,49/19,50=4,12	Ba _M 76,02/23,98=3,2		
		Cs _M 81,41/18,59=4,38			

Структура гомоядерных соединений атомов Периодической системы и материалов на их основе

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B				IB	II B	IIIA	IVA	V A	VIA	VIIA	VIIIA
																H ○—○	He ○	
Li ○	Be ○												B ○	C △	N △	O ○—○	F ○—○	Ne ○
Na ○	Mg ○												Al ○	Si △	P △	S △	Cl ○—○	Ar ○
K □	Ca □	Sc ○	Ti ○	V □	Cr □	Mn ○	Fe ○	Co ○	Ni ○	Cu ○	Zn ○	Ga ○	Ge △	As △	Se △	Br ○—○	Kr ○	
Rb □	Sr □	Y ○	Zr ○	Nb □	Mo □	Tc ○	Ru ○	Rh ○	Pd ○	Ag ○	Cd ○	In ○	Sn △	Sb △	Te △	I ○—○	Xe ○	
Cs □	Ba □	La ○	Hf ○	Ta □	W □	Re ○	Os ○	Ir ○	Pt ○	Au ○	Hg ○	Tl ○	Pb ○	Bi △	Po ○	At ○	Rn ○	
		Ce ○	Pr ○	Nd ○	Pm □	Sm □	Eu □	Gd ○	Tb ○	Dy ○	Ho ○	Er ○	Tm ○	Yb ○	Lu ○			

○ 1 ○ 2 □ 3 ○ 4 △ 5 △ 6 △ 7 ○—○ 8

Немолекулярная металлическая: 1 – кубическая гранецентрированная, 2 – гексагональная, 3 – объемно центрированная, 4 – прочие структуры; **макромолекулярная:** 5 – алмазоподобная (трехмерная), 6 – слоистая (двумерная), 7 – цепная (одномерная); 8 – **моно- или низкомолекулярная;** 8(о) – **немолекулярные атомные вещества** (физический уровень организации вещественной материи).

Соединения атомов групп: IA, IIA, а также Al, Ga, In, Tl в IIIA; Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po в IV-VIA – **типичные металлы;** остальные р-элементы групп: IIIA – VIIA – **неметаллические моно- и макромолекулярные ковалентные вещества и материалы;** IB – VIII B – **переходные металлы d-элементов**

Таблица 39

**Тип кристаллической решетки (при 298 К)
и температуры плавления металлов**

- ◆ гексагональная плотнейшая упаковка
- кубическая плотнейшая упаковка
- объемноцентрированная кубическая решетка

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Li ● 454	Be ◆ 1560										
Na ● 371	Mg ◆ 923										
K ● 337	Ca ◆ 1115	Sc ◆ 1814	Ti ◆ 1941	V ● 2183	Cr ● 2180	Mn <small>см. текст</small> ● 1519	Fe ● 1811	Co ◆ 1768	Ni □ 1728	Cu □ 1358	Zn ◆ 693
Rb ● 312	Sr ◆ 1050	Y ◆ 1799	Zr ◆ 2128	Nb ● 2750	Mo ● 2896	Tc ◆ 2430	Ru ◆ 2607	Rh □ 2237	Pd □ 1828	Ag □ 1235	Cd ◆ 594
Cs ● 301	Ba ● 1000	La ◆ 1193	Hf ◆ 2506	Ta ● 3290	W ● 3695	Re ◆ 3459	Os ◆ 3306	Ir □ 2719	Pt □ 2041	Au □ 1337	Hg <small>см. текст</small> □ 234

Таблица 40

**Удельное электрическое сопротивление (при температуре 273 К)
некоторых металлов**

<i>Элемент</i>	<i>Удельное электрическое сопротивление, Ом · м</i>
Медь	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Серебро	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Алюминий	$2,4 \cdot 10^{-8}$
Железо	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Галлий	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Олово	$3,9 \cdot 10^{-7}$
Ртуть	$9,4 \cdot 10^{-7}$
Висмут	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Марганец	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Кремний	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Бор	$1,8 \cdot 10^4$
Фосфор	$1,0 \cdot 10^9$ (293 К)

Характеристика ряда гомоядерных металлических материалов

Металл (C_K/C_M)	$E_{св}$, КДж/г- атом	$t_{плав}$, °C	$\alpha \cdot 10^6$, °C ⁻¹ (25-100 °C)	$E_{упр}$, ГПА	$Q_{диф}$, КДж/г- атом	Плотность, г/см ³ (25 °C)
Магний (46/54)	151	650	26	45	134	1,7
Алюминий (40/60)	232	660	24	71	142	2,7
Медь (42/58)	340	1083	16	121	197	8,9
Бериллий (56/44)	–	1284	12	310	160	1,8
Железо (40/60)	396	1539	12	214	250	7,8
Титан (34/66)	419	1665	9,9	112	122	4,5
Цирконий (29/71)	460	1852	9,6	70	92	6,5
Хром (37/63)	–	1875	6,2	280	310	7,1
Ванадий (36/64)	–	1919	8,7	135	398	6,1
Ниобий (35/65)	–	2468	7,2	124	398	8,6
Молибден (40/60)	670	2625	5,1	334	424	10,2
Тантал (33/67)	–	3000	6,5	185	460	16,6
Вольфрам (37/63)	880	3410	4,4	420	500	19,3

Где C_K – степень ковалентности, и C_M – степень металличности соответствующих гомосвязей в вышеприведенных металлических веществах и материалах.

Это следует из того, что в этих веществах и материалах ковалентная компонента связи не преобладает, и в их структуре отсутствуют соответственно дискретные молекулярные частицы, связанные дополнительным физическим (остаточным от химического) межмолекулярным ван-дер-ваальсовым или водородным взаимодействием. Например, из данных табл. 41 легко проследить, что в ряду пар, образующих металлические гомосоединения и находящихся в одной группе Периодической системы, имеется

определенная логика изменения энергии связи ($E_{\text{св.}}$), температуры плавления ($t_{\text{плав}}$) и т.д. в зависимости от соотношения $C_{\text{К}}/C_{\text{М}}$. Для металлов s -элементов второй группы (гомосвязи Be–Be, Mg–Mg, Ca–Ca) с ростом степени металличности энергия связи падает с соответствующим понижением $t_{\text{плав}}$ и т.д. Такой же характер снижения энергии гомосвязи с увеличением $C_{\text{М}}$ имеет место и в ряду металлов s -элементов первой группы Li, Na, K, Rb и Cs (соответственно 111, 75, 55, 52, 45 кДж/моль).

У d -элементов и их гомосоединений с увеличением степени металличности (или уменьшением ковалентности) для групп Ti и Zr; V, Nb и Ta; Cr и Mo и т.д. имеет место рост энергии связи, температур плавления металлов на их основе и т.д.

У p -элементов и их гомосоединений (типа Al) внутри групп Периодической системы сверху вниз с ростом $C_{\text{М}}$ энергия гомосвязи падает с соответствующим изменением свойств веществ и материалов.

5.4.1.2. Гетероядерный

Количественные данные о соотношении компонент связи, определяемые по различным методикам, достаточно сильно отличаются друг от друга. Например, по результатам компьютерных исследований некоторых авторов (Белашенко и др.) связи кремний-кислород и фосфор-кислород являются якобы преимущественно ионными, хотя сегодня нет сомнения, что они преимущественно ковалентные и соответственно образуют молекулярные оксиды или мономерные и полимерные кислоты. Мало того, классические (современные) взгляды, связанные с использованием результатов рентгеноструктурного анализа, привели к тому, что пятый этап развития представлений о структуре силикатов стал рассматривать эти связи (в структуре силикатов сегодня эти связи рассматриваются) не как ионные, а как преимущественно ковалентные. В результате структура силикатов, фосфатов и некоторых других оксидов сегодня представляется не в виде ионных кристаллов, а в виде высокомолекулярных соединений (ВМС), построенных из макромолекулярных радикалов $-\text{[SiO}_3\text{]}_n^-$, $-\text{[PO}_3\text{]}_n^-$, обрамленных «мономер-катионами» модификаторов с соответствующим комплексом специфических свойств, присущих молекулярным веществам и материалам. Например, академик Н.В. Белов показал, что цепочки минералов со связями $-\text{Si-O-}$ обладают способностью «приспосабливаться к катионным мотивам», т.е. обладают гибкостью, проявляемой лишь в макромолекулярных веществах и материалах. Поэтому сегодня крайне важно показать разницу между структурой силикатов и фосфатов как молекулярных

(моно-, олиго- и макро-) веществ и материалов по сравнению с ионными оксидами типа Li-O, которая определяется прежде всего преобладанием либо ковалентной, либо ионной составляющей связи Э-О. В результате необходимо уточнить количественное соотношение основных компонент химического взаимодействия элементов в связях Si-O и P-O с использованием методик, рассмотренных нами выше в главе 3. В табл. 42 приводятся результаты расчетов компонент упомянутых выше связей по всем перечисленным методикам.

Таблица 42

**Сравнение значений C_K , C_{II} и C_M гетероядерных связей
для ряда оксидных соединений**

Связь	Значения компонент связи								
	C_K	C_{II}	C_K	C_{II}	C_K	C_{II}	C_K	C_M	C_{II}
	С использованием компьютерного моделирования по методике Белащенко		По Полингу с использованием одноименной шкалы ЭО		По Полингу с использованием уточненной шкалы ЭО		По методике авторов с учетом C_M		
Si-O	9,00	91,00	59,44	40,56	65,00	35,00	51,73	22,35	25,93
P-O	32,00	68,00	79,27	20,73	73,91	26,09	57,90	21,41	20,69
Li-O	-	-	32,47	67,53	29,40	70,60	33,07	25,55	41,39

Данные, приведенные в табл. 42 свидетельствуют, что связи кремний-кислород и фосфор-кислород (в отличие от результатов, полученных по методике Белащенко и др.) характеризуются преобладанием C_K связи над ионной и металлической компонентами в отличие от связи литий-кислород. Последнее предполагает принципиальную разницу в структуре и свойствах силикатов и фосфатов от ионных оксидов, подобных Li_2O . Первые являются молекулярными (моно-, олиго- и макро-) веществами и материалами, конечные свойства которых определяются не только тонкой (химической) структурой, но и надмолекулярной (макро-) структурой. Последняя определяется способом упаковки индивидуальных молекул под действием остаточного (или вторичного) от химического ван-дерваальсового или водородного ММВ. В случае преимущественно ионных веществ типа Li_2O учет второго типа взаимодействий не имеет смысла.

Квантово-химические расчеты, проведенные авторами данного пособия с соавторами ранее методом Хартри-Фока-Рутана в приближении *ab-initio* при использовании программного пакета Gaussian для этих связей, не противоречат вышеприведенным результатам, полученным в настоящей работе, о преобладании ковалентной компоненты ХСв в силикатах и фосфатах над ионной и металлической. Кроме того, основной массив данных о структуре и свойствах силикатов и фосфатов свидетельствует об их молекулярной (моно-, олиго- и макро-) – дальтонидной природе в отличие от немолекулярной – бертоллидной природы преимущественно ионных оксидных соединений типа Li_2O .

Ранее уже говорилось о противоречии результатов, полученных по различным методикам, друг другу. В настоящем разделе приводятся результаты расчетов оксидов элементов II-III периодов ПС (Li-O, Be-O, B-O, C-O, N-O, Na-O, Mg-O, Al-O, Si-O, P-O, S-O) по формулам Л. Полинга и методике, рассмотренной нами в разделе 3.4.4.2.1. Результаты расчетов приведены в табл. 43.

Из табл. 43 следует, что тип структуры и свойства, включая агрегатное состояние приведенных оксидных соединений, определяется соотношением трех компонент химической связи элементов тонкой структуры вещества. В ряду оксидов s- и p-элементов II и III периодов имеет место закономерное изменение их природы по мере перехода слева направо от оксидов основного типа (№1; 6, 7) через амфотерные (№2; 8) к кислотным (№3, 4, 5; 9, 10, 11), что определяется соответствующей разницей в характеристиках их связи, КЧ и типах структуры. Молекулярные оксиды (№2-5, 8-11) характеризуются преобладанием ковалентной компоненты над металлической или ионной (причем в низкомолекулярных оксидах (типа N-O и C-O) S_K достигает максимальных значений), а немолекулярные (№1;6) – преобладанием ионной компоненты. Значения компонент связи кислорода с другими элементами второго и третьего периодов (которые находятся на границе перехода из немолекулярной формы существования в молекулярную) составляют около 50% для S_K и 50% для суммы S_M и S_I (по методике, рассчитывающей все три компоненты ХСв); 60-70% для S_K и 40-30% для S_I (по методике Полинга, рассчитывающий значения только S_I и S_K).

Полученные результаты подтверждают молекулярную природу силикатов и ряда других оксидов, включая необходимость учета металлической компоненты связи в оксидах в целом. Это еще раз свидетельствует о более адекватном описании структуры и свойств гетероядерных связей и соединений на их основе с учетом трех компонент химического гетероядерного взаимодействия, включая металлическую составляющую.

Что же касается влияние электронной конфигурации элемента на структурную сложность (мерность) тонкой структуры материалов, то наиболее явно и однозначно оно проявляется в преимущественно ковалентных (молекулярных) как гомо-, так и гетероядерных соединениях и материалах на их основе.

В зависимости от элементного состава, строения составных звеньев, типа их сочленения и мерности различают ряд основных типов макромолекул и структур: *одномерные* – линейные однотяжные, линейные квазиоднотяжные, макроциклические, линейные двутяжные (лестничные), кетановые циклоцепные; *двумерные* – разветвленные (привитые), плоскосетчатые (слоистые) и *трехмерные* (объемносетчатые).

Понятие мерности молекулы присуще прежде всего асимметрическим молекулярным образованиям, т.е. олиго- и макромолекулярным.

Предельная структурная сложность и мерность M гомо- и гетероцепной макромолекулы определяется числом σ -связей (т.е. электронной конфигурацией) цепеобразующих элементов (в случае гетероцепного ВМС – электронной конфигурацией структурно-координирующего, а не мостикового цепеобразующего элемента) и характером их расположения между последними:

$$M = (8 - N) - 1, \quad (67)$$

где N – номер группы Периодической системы, в которой находится цепеобразующий элемент; 8 – максимальное число валентных электронов. Соответственно, если число σ -связей равно 2, то $M = 1$; если 3, то $M = 2$; если 4, то $M = 3$. Максимальное число σ -связей K_{CB} в гомоцепном ВМС можно рассчитать по формуле:

$$K_{CB} = K_{B,\text{Э}} - K_{C,\text{Э}}, \quad (68)$$

где $K_{B,\text{Э}}$ – число валентных электронов на s - и p -орбиталях; $K_{C,\text{Э}}$ – число спаренных электронов (на цепеобразующем элементе).

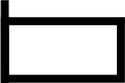
Предельная структурная сложность (мерность) гомоцепных и гетероцепных макромолекул без обрамляющих групп

Группа, электронная конфигурация, элемент	III s^2p^1 B	IV s^2p^2 C, Si, Ge, Sn	V s^2p^3 N, P, As, Sb	VI s^2p^4 O, S, Se, Te
III, s^2p^1 (плюс 1 своб. вал.орбиталь) B Al	Гомоцепное ВМС Р или С(2) Р или С(2)	Т(3) Т(3)	Т(3) Т(3)	Т(3) Т(3)
IV, s^2p^2 C Si Ge Sn	Т(3) Т(3) Т(3) Т(3)	Гомо-и гете- роцепные ВМС Т(3) Т(3) Т(3) Т(3)	Т(3) Т(3) Т(3) Т(3)	Т(3) Т(3) Т(3)
V, s^2p^3 N P As Sb	Т(3) Т(3) Т(3) Т(3)	Т(3) Т(3) Т(3) Т(3)	Гомо- и гете- роцепные ВМС Р или С(2) Р или С(2) Р или С(2) Р или С(2)	Р или С(2) Р или С(2) Р или С(2) Р или С(2)
VI, s^2p^4 O S Se Te	Т(3) Т(3) Т(3) Т(3)	Т(3) Т(3) Т(3) Т(3)	Р или С(2) Р или С(2) Р или С(2) Р или С(2)	Гомо- и гете- роцеп- ные ВМС Л(1) Л(1) Л(1) Л(1)

Примечание. Т(3) – трехмерная; Р или С(2) – разветвленная или слоистая (дву-
мерная); Л(1) – линейная (одномерная); олиго- или макромолекулярные структуры.

**Разделение (классификация) основных элементов
Периодической системы Д.И. Менделеева на группы в соответствии с
их природой, типом связи и вкладом в построение гетероцепных мак-
ромолекул и материалов (кислородный вариант)**

Периоды	Группы										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	A	VIII	B	
1	(H)						H	He			
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne			
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn		Fe	Co	Ni
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc		Ru	Rh	Pd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re		Os	Ir	Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac	Ku	Ns						

Цепеобразующие (ковалентносвязанные)		– мостиковые (в данном случае – кислород, одновременно обрамляющий структурноопределяющие элементы)
		– структурно-координирующие (структуроопределяющие)
		– промежуточные
Модифицирующие (деструктурирующие)		– модифицирующие I рода
		– модифицирующие II рода

Практически же способность атомов к образованию конкретных химических связей и соединений, как было показано выше, может быть оха-

рактирована через электроотрицательность, силовые (силы связи валентных электронов с ядром) и энергетические характеристики (средство к электрону и величины потенциалов ионизации). Отметим, что эти характеристики располагаются в Периодической системе в определенной последовательности и позволяют оценить количественный вклад трех основных химических компонент в связь в целом. В результате понятно, почему гелий (его первый потенциал ионизации $J_1 = 24,58$ эВ) не образует в н.у. химическое соединение типа H_2 ($J_1=13,6$ эВ), углеродные гомоядерные соединения (типа графита) проявляют металлические свойства – электрическую проводимость ($J_1 = 11,26$ эВ), а цезий ($J_1 = 3,89$ эВ) является металлом с максимальной степенью металличности.

Типы соединений и материалов по признаку дискретности (молекулярные и немолекулярные) нами фактически уже рассмотрены и далее будут рассмотрены в рамках последующих классификаций. Поэтому остановимся на *группах* соединений и материалов.

5.4.2. Группы соединений и материалов

Этот раздел посвящен общей характеристике химических соединений (химических веществ) и материалов, включая анализ специфики влияния преобладающего типа химической связи на их структурную организацию и характерные свойства.

В общем виде, под *структурой* (от латинского слова *structura* – *строение*, расположение, порядок) следует понимать закономерную пространственную организацию взаимодействующих частиц вещества, устойчивую в пространстве и времени или совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств при различных внешних или внутренних изменениях. *Элементами химической структуры* являются атомные ядро или атомные остовы и обобществленные электроны, в совокупности определяющие специфику строения химических веществ и тонкую или электронно-ядерную структуру наиболее важных металлических и неметаллических материалов. Под *собственно химическим элементом* обычно понимают составную часть структуры (строения) химического вещества в виде ядра или атомного остова, объединяемого посредством любого типа химической связи (или их совокупности) в соответствующую целостную материальную химическую систему. Атомные остовы как химические элементы существуют в виде индивидуальных ядер (в соединении типа H_2) либо, в большинстве случаев, в виде ядер в совокупности с частью электронов,

которые не принимают непосредственного участия в образовании химической связи (т.е. не являются обобществленными между ядерными центрами). В качестве примера электронов, не являющихся обобществленными (т.е. входящими в состав структурного центра в виде атомного остова) можно привести 2 электрона на s -орбитали и 4 электрона на p -орбиталях в соединении F_2 (электронная конфигурация атома фтора $2s^2 2p^5$). При этом суммарно лишь 2 электрона (по одному с каждой p -орбитали исходных атомов фтора) являются обобществленными. *Вторичными* элементами химической структуры молекулярных химических веществ являются агрегаты и ассоциаты индивидуальных молекул в виде соответствующих надмолекулярных структур, а в металлах в виде соответствующих кристаллитов или зерен.

Сегодня *под химической структурой (химическим строением вещества или материала)* будем понимать закономерную взаимную совокупную вещественную организацию атомных остовов или ядер (химических элементов) и обобществленных электронов (химическую их связь), устойчивую в пространстве и времени. Или же *химическая структура (химическое строение)* – это пространственное расположение химических элементов (в виде атомных ядер или остовов) и характер распределения между ними обобществленных электронов в конкретном химическом веществе и материале на его основе.

По сути химическая структура идентична уровню и понятию *тонкой или электронно-ядерной структуры материала*, определяя специфику исходной (начальной) структурной организации и свойств любого металлического и неметаллического материала.

Этот уровень структурной организации состоит как бы из двух компонент: «статической» – атомных остовов (ядер) и «динамической» – обобществленных электронов, характеризующихся в современной теории соответственно через квантово-механические подходы.

Отсюда понятно, что химическая структура определяется совокупностью природы и структуры химических элементов и спецификой движения обобществленных электронов (характера распределения электронной плотности в межъядерном пространстве), в том числе количеством ядерных центров, связанных обобществленными электронами. Структура химических соединений может быть представлена с помощью структурных формул. В общем виде, химическая структура характеризуется природой, числом нуклидов и характеристиками их связи (тип, длина, углы и т.д.). Учитывая, что химическая структура в общем виде характеризуется двумя основными составляющими («динамической» и «статической»), попыта-

емся упорядочить и классифицировать основные (предельные) ее типы, основываясь на оценке преобладания одной из компонент химической связи (ковалентной, ионной и металлической). В результате, имеем три основных типа химических структур (рис. 43, 44, 47).

I. Конечная ядерная (дискретная, молекулярная) преимущественно **ковалентная структура дальтонидного типа**. В соответствии с данными, рассмотренными выше, к конечной ядерным ковалентным структурам будем относить гомо- и гетеросоединения ядер (атомных остовов), характеризующиеся СОЭ равным $\approx 50\%$ и, соответственно, связанных преимущественно ковалентными связями ($C_K \geq 50\%$) в виде дискретных низко-, средне- (олиго-) и высокомолекулярных соединений (химических веществ) дальтонидного типа.

Вследствие того, что согласно существующим моделям и теориям в этих соединениях ковалентная связь между ядрами является двухэлектронной и насыщаемой, направленной, локализованной в межъядерном пространстве, то традиционно структуроопределяющим фактором в этих соединениях считают электронную конфигурацию. Именно специфика электронной конфигурации атома определяет тип химических (σ , π и т.д.) ковалентных связей между ядрами и их количество на один ядерный центр в структуре химического вещества: $s^2 p^2$ – 4 σ -связи, $s^2 p^3$ – 3 σ -связи, $s^2 p^4$ – 2 σ -связи. В свою очередь электроотрицательность и потенциал ионизации элемента через значения C_K , C_M и C_I (или соотношения первой к двум последним) определяет не только возможность образования дискретной химической частицы вещества (молекулы), но и, в общем виде, определяет возможное число ядерных центров, входящих в состав данной структуры. Например (рис. 42-44 и табл. 31, 34), повышение C_K более 65% для гомоядерных связей ограничивает возможность образования на их основе высокомолекулярных (многоядерных) структур (т.е. определяет необходимость их существования в н.у. в виде низкомолекулярных биядерных структур типа F_2 , O_2 , N_2 , а не многоядерных – высокомолекулярных структур, типа $[S]_n$, $[P]$ и т.д.). Таким же образом в интервале C_K порядка от 50 до 85 % образуются многоядерные – высокомолекулярные структуры со связями элемент-кислород, а при более высоких C_K – низкомолекулярные в основном би- и триядерные структуры, типа NO , CO , CO_2 и т.д.

С другой стороны элементы, ядра которых (например у углерода) образуют максимальное число σ -связей (четыре) не могут в н.у. существовать в виде низкомолекулярных конечной ядерных структур. Структура многоядерных высокомолекулярных соединений (ВМС) характеризуется пре-

дельной структурной сложностью (ПСС) или мерностью (М), которая определяется числом σ -связей у цепообразующего ядра минус 1: $M (ПСС) = \sigma - 1$. Например, в гомополимерах: углерод (4-1) – трехмерная (объемно-сетчатая) макромолекулярная структура; фосфор (3-1) – двухмерная (плоскосетчатая) макромолекулярная структура; сера (2-1) – одномерная (линейная) макромолекулярная структура. ПСС или М может определяться и через правило Юм-Розери, обычно используемое для определения координационных чисел (КЧ) в ковалентных кристаллах по формуле (67).

Предельная структурная сложность или мерность гомо- или гетероядерной структуры материала может быть понижена: введением в ее состав модифицирующих обрамляющих групп (Н, -ОН и т.д.), прерывающих образование боковых цепей или образованием кратных связей между цепообразующими нуклидами (алмаз, графит, карбин-карбен);

II. Бесконечноядерная (непрерывная, немолекулярная) преимущественно металлическая структура бертоллидного типа. К бесконечноядерным металлическим структурам будем относить прежде всего гомо (гетеро) соединения ядер, характеризующиеся значениями $COЭ \rightarrow 100\%$ и, соответственно, связанные преимущественно металлическими связями ($C_M \geq 50\%$) в виде непрерывных (немолекулярных) соединений (химических веществ) бертоллидного типа.

Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости металлической связи, ее нелокализованности на ядрах и в пространстве между ними, структура металлических соединений определяется прежде всего стерическим фактором (размером или соотношением размеров ядер) и плотностью их упаковки в металлической кристаллической решетке. Главным структуроопределяющим фактором в этих соединениях является стерический. Кристаллическая решетка этих металлических структур характеризуется высокими значениями координационных чисел ядер (до 12). Особый случай представляют собой гетероядерные интерметаллические соединения.

III. Бесконечноядерная (непрерывная, немолекулярная) преимущественно ионная структура бертоллидного типа. К бесконечноядерным ионным структурам будем относить только гетеросоединения ядер, характеризующиеся значениями $COЭ \rightarrow 0\%$ и, соответственно, связанных преимущественно ионными связями ($C_I \geq 50\%$) в виде непрерывных (немолекулярных) соединений (химических веществ) бертоллидного типа. Вследствие специфики ионной связи элементов имеет место превращение части ядер-катионов в анионы, т.е. ядерными центрами их структуры (химическими элементами) являются катионы и анионы. Структура ион-

ных соединений (структура кристаллической решетки) определяется прежде всего соотношением размеров ядер (катионов и анионов), т.е. стерическим фактором. В результате *главным структуроопределяющим фактором в этих соединениях является стерический*. Координационные числа ядер в этих структурах обычно равны 4, 6, 8.

Наиболее принципиальным отличием непрерывноядерных ионных и металлических бертоллидных химических структур и от конечноядерных (молекулярных) молекулярных является дискретность последних. Это их отличие определяется спецификой типов химической связи их образующих и, с позиций корпускулярно-волнового дуализма электронов и квантово-механических подходов в целом, можно предположить, что:

– непрерывность преимущественно металлических химических структур связана с тем, что при $COЭ > 50\%$ металлическая компонента начинает преобладать над ковалентной ($C_K < C_M$), вклад обменного взаимодействия стремится к \max , а электростатического {в химической системе: $(+)(-)(+)$ } – к \min и, соответственно, волновые свойства обобществленных электронов начинают превалировать над корпускулярными. В результате обобществленные электроны в виде нелокализованного «электронного газа» (не обладающего в пределе направленностью в пространстве и насыщенностью) получают возможность к одновременному связыванию большого числа атомных остовов с образованием многоядерных «непрерывных» (немолекулярных) химических соединений бертоллидного типа;

– непрерывность преимущественно ионных химических структур может быть объяснена следующим образом. При $COЭ < 50\%$, когда ионная компонента начинает преобладать над ковалентной ($C_I > C_K$), электростатическое взаимодействие стремится к максимуму, преобразуя электростатическую компоненту химической связи {в системе: $(+) (-)(+)$ } в классическое кулоновское взаимодействие между точечными зарядами $(+)(-)$ катиона и аниона. А так как обменное взаимодействие, в этом случае, стремится к минимуму, то корпускулярные свойства обобществленных электронов вследствие их значительной «фиксации» и локализации на атомных остовах начинают превалировать над волновыми. В результате ненаправленности и ненасыщаемости кулоновского взаимодействия и происходит образование «непрерывных» (немолекулярных) химических структур бертоллидного типа (но по механизму, отличному для непрерывных металлических соединений);

– дискретность преимущественно ковалентных химических структур определяется тем, что в этом случае $COЭ \approx 50\%$, ковалентная компонента преобладает над металлической и ионной, обеспечивая максимальный

уровень локализации ОЭ и индивидуализации химического вещества, существующего в виде отдельных дискретных молекулярных частиц. При СОЭ равной 50 % химическая индивидуализация достигает максимума, обеспечивая образование дискретных биядерных молекулярных веществ (рис.42-44 и табл. 31, 34) со степенью ковалентности связи от 50 до 100 %. Таким образом, при СОЭ = 50 % имеет место существование химического соединения в виде дискретных (молекулярных) веществ, а при СОЭ больших или меньших этих значений - в виде непрерывных металлических или ионных веществ. В общем виде, структура химических соединений для предельных типов химических связей между атомными остовами (ядрами) может быть представлена рис. 47.

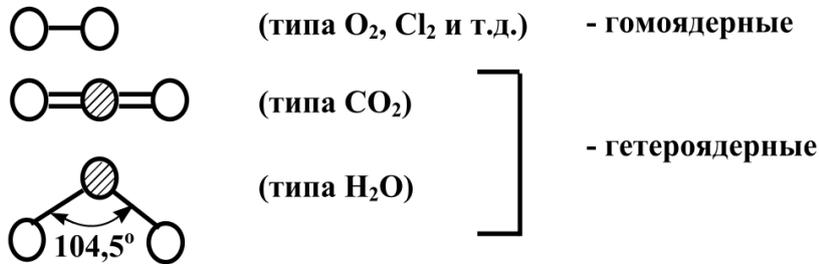
Естественно, что рис. 47 иллюстрирует лишь предельные типы химических структур. Реально же значительное количество из известных более 10 миллионов (сейчас уже называют цифру 15 миллионов) химических соединений (веществ) являются промежуточными между этими предельными типами. Поэтому на данном историческом этапе развития химии крайне важно было объединить все это структурное химическое многообразие химических связей и соединений в виде системы (рис.42-44), позволяющей одновременно иллюстрировать их фундаментальное единство и отличие в рамках единых научных принципов и подходов.

На рис. 48 наглядно демонстрируется влияние преобладающего типа химической связи (М. К или И) на уровень электронной плотности в межъядерном пространстве тонкой структуры материала и характер ее распределения, структуру и характеристические свойства (включая агрегатное состояние) *трех групп* молекулярных и немолекулярных соединений и материалов, т.е. *металлической, ковалентной (молекулярной) и ионной*. При этом очевидно вскрываются причины различий в наиболее характеристических свойствах металлов и неметаллов, приведенных на рис. 48, определяя возможность прогнозирования структуры и свойств материалов любой природы на основе излагаемой в данном пособии методологии.

ХИМИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ:

I. В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ:

Конечнаядерные (дискретные, низкомолекулярные) преимущественно ковалентные ($C_K > C_M, C_K > C_{II}$) гомо- и гетероструктуры дальтонидного типа



II. В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ:

а) Конечнаядерные (дискретные, низко- (моно-), олиго- и макромолекулярные) преимущественно ковалентные ($C_K > C_M, C_K > C_{II}$) гомо- и гетероструктуры дальтонидного типа

б) Бесконечнаядерные (непрерывные немолекулярные) преимущественно ионные $C_{II} > C_K$ или металлические ($C_M > C_K$) гомо- и гетероструктуры бертоллидного типа

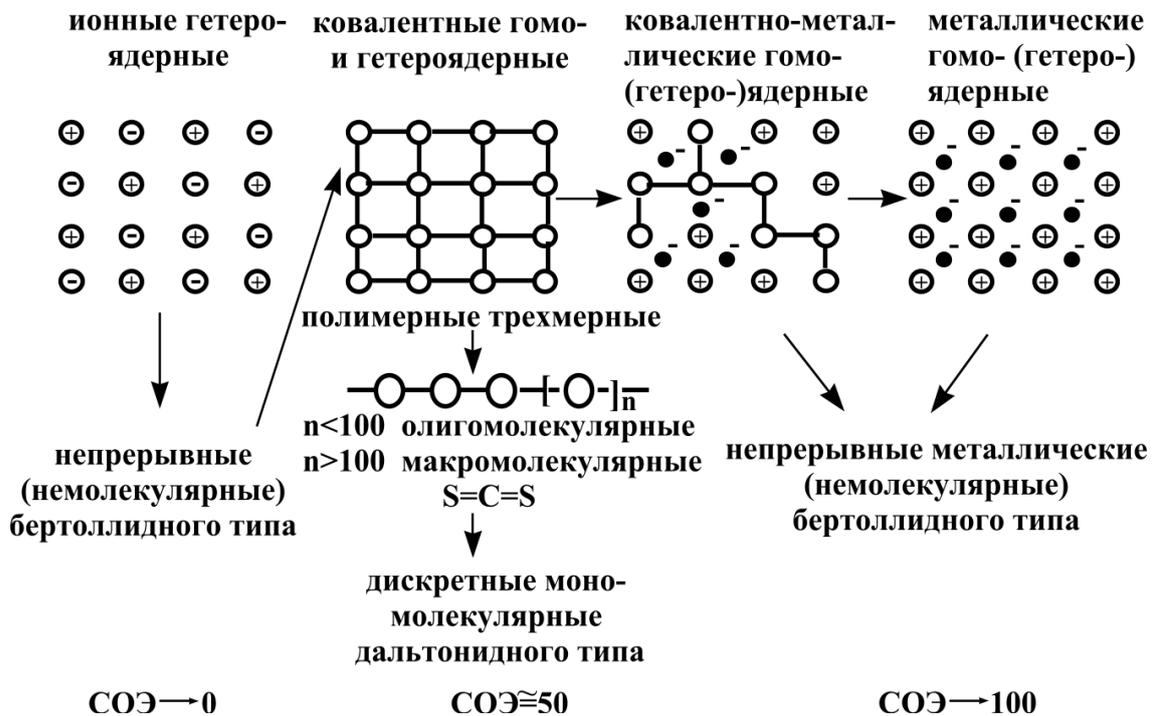


Рис. 47. Схематическое изображение различных типов химических структур, веществ и материалов на их основе

Контрольные вопросы:

1. Из каких компонент состоит суммарная волновая функция связывающих обобществленных электронов в гомо- и гетероядерной связи элементов тонкой структуры материала? В чем разница и почему?
2. На какой основе строится Система химических связей, соединений (СХСС), веществ и материалов на их основе?
3. В каком виде в СХСС входит Периодическая система и где ее конкретное местоположение?
4. В какой области СХСС в виде «Химического треугольника» находятся молекулярные (низко- и высокомолекулярные – полимерные) вещества и материалы и почему?
5. В какой области СХСС в виде «Химического треугольника» находятся немолекулярные гомоядерные металлические вещества и материалы и почему?
6. В какой области СХСС в виде «Химического треугольника» находятся немолекулярные ионные вещества и материалы и почему?
7. В какой области СХСС в виде «Химического треугольника» находятся интерметаллические материалы, карбиды, нитриды, оксиды и почему?
8. Как меняется агрегатное состояние веществ и материалов по мере перехода их местоположения в СХСС от вершин М и И к вершине К?
10. Какие 2 класса веществ и материалов в зависимости от положения в СХСС Вы знаете и в чем их отличие?
11. Какие 2 типа веществ и материалов в зависимости от положения в СХСС Вы знаете и в чем их отличие?
12. Какие 3 группы веществ и материалов в зависимости от положения в СХСС Вы знаете и в чем их отличие?
13. Дайте общую характеристику структуры и свойств гомоядерных веществ и материалов.
14. Дайте общую характеристику структуры и свойств гетероядерных веществ и материалов.
15. Дайте общую характеристику структуры и свойств различных типов молекулярных веществ и материалов.
16. Дайте общую характеристику структуры и характеристических свойств немолекулярных металлических веществ и материалов.
17. Дайте общую характеристику структуры и характеристических свойств немолекулярных ионных веществ и материалов.

ГЛАВА 6. СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ФАЗ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА

6.1. Фазы и их классификация

В научной и учебной литературе встречаются различные формулировки понятия *фаза*. В термодинамике фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от др. равновесных состояний (других фаз) того же вещества. В химической термодинамике фазой обычно называется часть системы, ограниченная поверхностью раздела и обладающая одинаковым химическим составом и термодинамическими свойствами. В металловедении фазой называют гомогенные составные части системы, имеющие одинаковый состав, кристаллическое строение и свойства, одно и то же агрегатное состояние и отделенные от составных частей поверхностями раздела.

Таким образом, фаза представляет собой термодинамически равновесное состояние веществ – *фазовое состояние*. Переход вещества из одного фазового состояния в другое – *фазовый переход* – связан с качественным изменением свойств вещества и сопровождается скачкообразным изменением структуры и свойств, например плотности, теплоемкости, внутренней энергии, энтропии и др.

Системой называют совокупность фаз, находящихся в состоянии равновесия, например в материальной системе, типа стали (состоящей из цементита, графита, аустенита и др.), изделия, конструкции и т.д. В химической термодинамике под системой понимается совокупность всех веществ, участвующих в химическом равновесии.

Для немолекулярных кристаллов понятие молекулы лишено смысла вследствие ненаправленности и ненасыщенности преимущественно ионной ($C_{И} \geq 50\%$) и металлической ($C_{М} \geq 50\%$) химических связей элементов, образующих кристаллы и поэтому неспособных образовывать дискретные образования с конечным числом ядерных остовов в виде молекул. Для них *формой существования химического соединения в твердом состоянии является фаза*. Поэтому фаза – *носитель всех физических, физико-химических и химических свойств вещества, кристаллизующееся в координационной структуре, т.е. ее свойства зависят от состава и химическою строения фазы*. В этом заключается фундаментальность понятия фазы в современной трактовке. Однако понятие фазы здесь употребляется уже не в термодинамическом, а в несколько ином смысле. Если с *термодинамической точки зрения* понятие фазы можно применять только к равновесным системам, то *фаза как носитель свойств вещества* с немолекулярной струк-

турой – это однородная по составу и свойствам часть системы. При этом подразумевается, что фаза может быть и метастабильной (неравновесной), но тем не менее она вполне характеризует свойства объекта. *Метастабильное* фазовое состояние характеризует неустойчивое при данных условиях состояние вещества, которое может длительное время существовать из-за кинетической неосуществимости перехода. Такое неравновесное **метастабильное состояние** вещества также часто называют фазой (метастабильной фазой).

Фазовые переходы делятся на два класса. К *фазовым переходам первого рода* относятся плавление, испарение, возгонка, полиморфные переходы ($\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$) и т.д., сопровождающиеся выделением или поглощением теплоты и изменением объема фазы. *Фазовые переходы второго рода* не обладают этими качествами. Примерами фазовых переходов второго рода являются такие процессы, как переход железа из ферромагнитного состояния (характеризующегося параллельной ориентацией магнитных моментов катионов железа) в парамагнитное (при котором катионы железа характеризуются наличием магнитного момента, но отсутствием самопроизвольной намагниченности) $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe}$ при $769\text{ }^\circ\text{C}$ без изменения кристаллической структуры металла и при сохранении объема фаз (изменение энтропии в этом переходе равно нулю); переход металла в сверхпроводящее состояние; переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

Как уже указывалось выше, **фазовый переход** связан с качественным изменением структуры и, далее, свойств вещества. Например, газовое, жидкое и твердое состояния (фазы) вещества существенно различаются характером движения частиц (молекул) и наличием или отсутствием упорядоченной структуры

Газы не имеют собственной поверхности и собственного объема, они занимают полностью емкость того сосуда, в который они помещены. Газы обладают неограниченной способностью к расширению при повышении температуры и понижении давления. Расстояние между молекулами в газах во много раз больше размеров самих молекул, а межмолекулярные взаимодействия слабы, и молекулы движутся практически независимо друг от друга. Расположение частиц в газовой системе почти полностью хаотично, и энтропия газа намного выше энтропии вещества в других состояниях.

Жидкости сочетают свойства газообразного и кристаллического состояний. Они имеют поверхность и собственный объем. Молекулы жидкого вещества связаны между собой более прочными межмолекулярными

силами, и упорядоченность в расположении частиц жидкой системы намного выше, чем у газов. В некоторых жидкостях (вода) отдельные очень небольшие ее объемы имеют упорядоченность, близкую к кристаллической.

Твердые тела (кристаллические, аморфные и смешанные), отличаются от др. агрегатных состояний стабильностью формы и характером теплового движения атомных остовов, совершающих малые колебания около положений равновесия. В природе существуют две основных разновидности твердых тел, различающиеся по структуре и свойствам, – кристаллические и аморфные. Кристаллы характеризуются дальним порядком в расположении атомных остовов. В аморфных телах дальний порядок отсутствует. Более подробно различия между структурой кристаллических и аморфных твердых тел будут рассмотрены ниже.

К трем указанным состояниям вещества (газообразному, жидкому и твердому) часто также причисляют **плазму**, представляющую собой частично или полностью ионизованный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы. Ионизация газа может быть вызвана либо высокой температурой, при которой молекулы газа распадаются на составляющие их атомы, превращающиеся затем в **ионы**. Ионизация газа, кроме того, может быть вызвана его взаимодействием с электромагнитным излучением (**фотоионизация**) или бомбардировкой газа заряженными частицами.

Существование вещества в том или ином фазовом состоянии зависит от температуры и давления. Повышение температуры всегда приводит к переходу твердое тело – жидкость – газ и росту степени беспорядка в системе. Увеличение давления оказывает на вещество обратное влияние.

Пар – газообразное состояние вещества в условиях равновесия газовой фазы с жидкой или твердой фазой того же вещества. Например, пары H_2O могут представлять собой равновесную систему водяной пар – жидкая вода или водяной пар – лед («водяной пар надо льдом»). Под газом следует понимать состояние низкомолекулярного вещества, не находящегося в состоянии равновесия с его жидкой и твердой фазой.

Испарение – процесс парообразования, совершающийся на поверхности жидкости (или кристалла). Если пар образуется при испарении жидкости не только с поверхности, но и в ее объеме, то происходит *кипение*. При кипении давление пара над жидкостью равно внешнему давлению (как правило атмосферному).

Переход вещества из кристаллического состояния в газообразное называют *сублимацией*, или *возгонкой*. Переход жидкости в твердое состояние – *отвердевание*. Процесс отвердевания, протекающий при невысоких температурах, – *замерзание*. Обратный процесс перехода вещества из кристаллического или аморфного твердого состояния в жидкое – *плавление*.

Фазовые переходы сопровождаются выделением или поглощением теплоты и значительным изменением энтропии. Если фазовый переход вещества совершается при повышении температуры (возгонка, плавление, испарение), то он сопровождается поглощением теплоты и для него характерно увеличение энтальпии, $\Delta H > 0$. Энтропия вещества в результате такого перехода возрастает, $\Delta S > 0$. Если переход совершается при понижении температуры (конденсация, сжижение, отвердевание), то он сопровождается выделением теплоты и для него характерно $\Delta H < 0$. Энтропия вещества при таком переходе понижается, $\Delta S < 0$. Принято при символе изменения энтальпии и энтропии указывать название (в сокращенном виде) соответствующих фазовых переходов, например $\Delta H_{\text{исп}}$, $\Delta S_{\text{пл}}$.

Направление фазового перехода определяется соотношением изобарных потенциалов фаз. Эти переходы совершаются в направлении уменьшения изобарного потенциала, т.е. если $\Delta G < 0$.

Скорость перехода вещества из одного фазового состояния в другое зависит от скорости подвода и отвода теплоты. Однако при некоторых условиях фазовый переход может быть кинетически заторможен, и поэтому получают перегретые или переохлажденные жидкости и пересыщенные растворы. Состояния переохлажденного газа (пара) или перегретого кристалла не наблюдаются.

6.2. Общая характеристика структурных уровней организации материалов

Среди всего многообразия природных и искусственных материалов для материаловедения наибольший интерес представляют материалы на основе металлов (главным образом различные сплавы), а также полимеров: органических и неорганических (таких как стекла, керамика). Вследствие огромной практической значимости в настоящее время именно эти группы материалов лучше всего изучены (в том числе их структура). Поэтому в дальнейшем в основном будет рассматриваться специфика структуры металлических и полимерных (органических и неорганических) материалов.

В металлографии структура материала традиционно подразделяется на четыре уровня: макроструктура ($\sim 10^{-1}$ м); микроструктура ($\sim 10^{-4}$ м);

субструктура ($\sim 10^{-7}$ м); субмикроструктура ($\sim 10^{-9}$ м). Современные достижения структурной химии и физики, а также механики привели к необходимости выработки общих подходов к иерархии структур: *макроструктура* (вид излома, дендритное и полиэдрическое строение, размеры зерен и их ориентация, величиной $\sim 10^{-3} \dots \sim 10^{-1}$ м); *мезоструктура* (структура внутри зерен, дислокации и их ансамбли, дисклинации, ячейки, полигоны, их размеры и ориентация, $\sim 10^{-7} \dots \sim 10^{-3}$ м); *микроструктура* (иначе – рентгеноструктура, точечные дефекты размеры и тип кристаллических решеток, величиной $\sim 10^{-10} \dots \sim 10^{-7}$ м), включая видимо и наноструктуры. Иногда в зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов их выявления различают следующие 3 уровня структурной организации материала: *тонкая*, *микро-* и *макроструктура*.

Данные классификации традиционно базируются на систематизации структур металлов (без попыток привязки к ним структур неметаллов, типа полимеров), а положение наноструктур в них определены недостаточно четко. Поэтому уточненную классификацию уровней структурной организации металлических и неметаллических материалов можно представить следующим образом: *микроструктура* (включая 2 подуровня: *электронно-ядерная (тонкая)* и *наноструктура*), *мезо-* и *макроструктура* (табл. 46). Размерные характеристики этих уровней для металлов и полимеров и элементы их составляющие приведены в табл. 46. Причем данная классификация применима и для керамических материалов, так как их тонкая и микроструктура во многом подобна полимерной (преимущественно ковалентное связывание ядер) и металлической (поликристалличность). Главные выводы, которые можно сделать, анализируя настоящую таблицу: 1. электронно-ядерная (тонкая) структура является единой (общей по химической природе) для любого вида металлического и неметаллического материала; 2. различия в структуре фаз (и, естественно, свойствах), появляющихся с наноподуровня металлических и неметаллических материалов, усиливаются в мезо- и макроуровнях.

**Современная классификация основных уровней структурной организации
металлических и полимерных материалов и образующие их элементы**

Уровни структуры и их размерный интервал		Структурные элементы в металлах	Структурные элементы в полимерах
1. Микроструктура		Атомные остовы и обобществленные электроны, которые осуществляют химическую связь (преимущественно металлическую в металлах и преимущественно ковалентную в полимерах); точечные дефекты: вакансии и т.д. (0,0001-0,0005 мкм)	
тонкая	<i>1а) электронно-ядерная;</i> ~1-5 Å ($1\cdot 5\cdot 10^{-10}$ м)		
	<i>1б) молекулярная;</i> ~5-10 Å ($0,5\cdot 1\cdot 10^{-9}$ м)	<i>Молекулы в металлах отсутствуют</i> , поэтому структурными элементами данного уровня в них могут быть дефекты соответствующих размеров (0,0005-0,001 мкм)	Фрагменты макромолекул (атомные группировки) и единичные межзвенные (ван-дер-ваальсовы (ВДВ) и водородные) связи и низкомолекулярные вещества
<i>1в) наноструктура;</i> ~10-10 000 Å (10^{-9} - 10^{-6} м)		Наночастицы (0,001-0,1 мкм) и поверхности раздела; фрагменты, блоки, полигоны (0,1-1 мкм) и область когерентного рассеивания (0,001-0,01 мкм); линейные дефекты: дислокации и дисклинации (0,1-1 мкм)	Макро(олиго-)молекулы, внутри- и межмолекулярное ВДВ и водородное взаимодействие; надмолекулярные соединения: наночастицы и поверхности раздела; кристаллиты, ламели и границы раздела; линейные дефекты
2. Мезоструктура ~ 10^4 - 10^7 Å (10^{-6} - 10^{-3} м)		Субзерна (1-100 мкм) и субграницы; зерна (100-1000 мкм) и границы между ними; поверхностные дефекты (дислокационные ансамбли)	НМС*: небольшие аксиалиты, эдриты и сферолиты диаметром до нескольких десятков мкм; поверхностные и небольшие объемные дефекты (поры и т.д.)
3. Макроструктура ~ 10^7 - 10^9 Å (10^{-3} - 10^{-1} м)		Структуры, образованные зернами (волокна, дендриты и т.д.) и поверхность раздела; крупные объемные дефекты (усадочные раковины, поры, трещины и т.д.)	НМС*: крупные надмолекулярные образования в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов (от нескольких десятков мкм и выше); объемные дефекты (трещины и т.д.)

Примечание: *НМС – надмолекулярные структуры в полимерных материалах.

6.3. Уровни структурной организации твердых материалов

Естественным отличием структур твердых материалов, в сравнении с жидкими и особенно газообразными (низкомолекулярными), является их более сложная многоуровневая организация, изначально определяемая уменьшением ковалентности и ростом металличности и ионности связей элементов их твердой структуры. Это приводит к росту числа элементов в структуре вещества и материала (см., например, табл. 34 в главе 5) и соответствующему изменению его агрегатного состояния. При изучении структурной иерархии твердых материалов необходимо понимание единства и различия в уровнях структурной организации твердых металлических и неметаллических материалов, с учетом степени упорядоченности в объеме материала элементов, их образующих.

6.3.1. Кристаллические твердые тела

Особое значение имеет разница в структуре твердых кристаллических или аморфных тел, которая состоит в способности кристаллических твердых тел, в отличие от аморфных тел, образовывать целый ряд более сложных (чем базовый электронно-ядерный (тонкий) уровень) структур.

6.3.1.1. Специфика аморфного и кристаллического состояний

Аморфное состояние. Аморфные вещества отличаются от кристаллических изотропностью, т.е. подобно жидкости они имеют одинаковые значения данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств – это второй важный признак, отличающий аморфное состояние твердого вещества от кристаллического состояния. Так, в отличие от кристаллического вещества, имеющего определенную температуру плавления, при которой происходит скачкообразное изменение свойств, аморфное вещество характеризуется интервалом размягчения и непрерывным изменением свойств. В зависимости от природы (т.е. структуры и типа связи элементов) вещества этот интервал может иметь значение порядка десятков и даже сотен градусов.

Аморфные вещества менее устойчивы, чем кристаллические. Любое аморфное вещество в принципе должно кристаллизоваться, и этот процесс должен быть экзотермическим. Поэтому теплота образования аморфного вещества всегда менее отрицательна, чем теплота образования кристаллического (из одних и тех же веществ).

Часто аморфные и кристаллические формы – это различные состояния одного и того же химического вещества или материала. Так, известны аморфные формы ряда гомоядерных веществ (серы, селена и др.), оксидов (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 и др.). Вместе с тем многие аморфные материалы, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удается.

На практике кристаллизация аморфных, особенно макромолекулярных, веществ наблюдается очень редко, так как структурные изменения затормаживаются из-за большой вязкости этих веществ. Поэтому, если не прибегать к специальным методам, например к длительному высокотемпературному воздействию, переход в кристаллическое состояние протекает с исчезающе малой скоростью. В подобных случаях можно считать, что вещество в аморфном состоянии практически вполне устойчиво.

Особенности аморфного состояния обусловлены отсутствием *дальнего порядка* – строгой повторяемости во всех направлениях одного и того же элемента структуры (ядра или атомного остова, группы атомных остовов, молекулы и т.п.) на протяжении сотен и тысяч периодов. В то же время у вещества в аморфном состоянии существует *ближний порядок* – согласованность в расположении соседних элементов структуры, т.е. порядок, соблюдаемый на расстояниях, сравнимых с размерами молекул. С расстоянием эта согласованность уменьшается и через 0,5–1 нм исчезает.

Кристаллическое состояние. В кристаллическом теле наблюдается как *ближний*, так и *дальний порядок* расположения элементов структуры (атомные остовы или частицы в виде индивидуальных молекул), т.е. элементы структуры размещаются в пространстве на определенном расстоянии друг от друга в геометрически правильном порядке, образуя *кристаллы* – твердые тела, имеющие естественную форму правильных многогранников. Эта форма – следствие упорядоченного расположения в кристалле элементов, образующих трехмерно-периодическую пространственную укладку – **кристаллическую решетку** (присущее веществу в кристаллическом состоянии правильное расположение атомных остовов или молекул), характеризующееся периодической повторяемостью в трех измерениях). Кристалл является равновесным состоянием твердых тел. Каждому химическому веществу, находящемуся при данных термодинамических условиях (температуре, давлении) в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая ковалентная, металлическая, ионная или молекулярная структура. Кристаллы обладают той или иной структурной симметрией атомных остовов (катионов в металле либо катионов и анионов в ионных кристаллах) или молекул, соответствующей ей макроскопи-

ческой симметрией внешней формы, а также **анизотропией** физических свойств. Кристалл, выращенный в неравновесных условиях и не имеющий правильной огранки или потерявший ее в результате той или иной обработки, сохраняет основной признак кристаллического состояния – решетчатую структуру и все определяемые ею свойства.

Большинство природных или технических твердых материалов являются *поликристаллическими*, они состоят из множества отдельных, беспорядочно ориентированных, мелких кристаллических зерен, иногда называемых кристаллитами. Таковы, например, многие горные породы, технические металлы и сплавы. Одиночные кристаллы (природные или синтетические) называются *монокристаллами* (например, алмаз).

Кристаллы образуются и растут чаще всего из жидкой фазы – раствора или расплава; возможно получение кристаллов из газовой фазы или при фазовом превращении в твердой фазе. В природе встречаются кристаллы различных размеров – от громадных (до сотен килограммов) кристаллов **кварца** (горного хрусталя), **флюорита**, полевого шпата до мелких кристаллов **алмаза** и др. Для научных и технических целей разнообразные кристаллы выращивают (синтезируют) в лабораториях и на промышленных предприятиях. Можно получить кристаллы и таких сложных природных веществ, как **белки** и даже вирусы.

Кристаллические состояния одного и того же вещества могут различаться по свойствам и строению, и тогда говорят, что данное вещество существует в различных модификациях. Явление существования нескольких кристаллических модификаций у данного вещества называется *полиморфизмом*, а переход из одной модификации в другую – *полиморфным превращением*.

Не следует путать полиморфизм с аллотропией — явлением существования элемента в виде различных «простых» веществ независимо от их фазового состояния. Например, кислород O_2 и озон O_3 , – аллотропные формы кислорода, существующие в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях. В то же время алмаз и графит – аллотропные формы углерода и, одновременно, его кристаллические модификации. Понятия аллотропии и полиморфизма совпадают для кристаллического состояния «простого» (гомоядерного) вещества.

Скорости полиморфных превращений могут быть самыми различными. При обычных условиях термодинамически устойчива кристаллическая модификация углерода – графит. Тем не менее переход алмаза в графит не наблюдается даже при сравнительно высоких температурах, что обусловлено высокой энергией активации перехода.

Нередко также наблюдается явление *изоморфизма*, когда два разных по природе вещества образуют кристаллы одинаковой структуры. Такие вещества могут замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы. Впервые явление изоморфизма было показано немецким минералогом Э. Мичерлихом (1819) на примере KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Смешанные кристаллы являются совершенно однородными смесями твердых веществ – это *твердые растворы замещения*. Поэтому можно сказать, что изоморфизм – это способность образовывать твердые растворы замещения.

Кристаллические структуры делят на *гомодесмические (координационные) и гетеродесмические*. В первых все атомные остовы объединены одинаковыми химическими связями, образующими пространственный каркас. Здесь нет группировок, которые можно было бы назвать молекулами. Гомодесмическую структуру имеют, например, алмаз, галогениды щелочных металлов. Однако гораздо чаще кристаллические вещества имеют гетеродесмическую структуру; ее характерная черта – присутствие структурных фрагментов, внутри которых атомные остовы соединены наиболее прочными (обычно ковалентными) связями. Эти фрагменты могут представлять собой конечные группировки элементов, цепи, слои, каркасы. Соответственно выделяются островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры. Островными структурами обладают почти все органические соединения и такие неорганические вещества, как галогены, O_2 , N_2 , CO_2 , N_2O_4 и др. Роль «островов» играют молекулы, поэтому такие кристаллы называются молекулярными. Часто в качестве «островов» выступают многоатомные ионы (например сульфаты, нитраты, карбонаты). Цепочечное строение имеют, например, кристаллы одной из модификаций Se (атомные остовы связаны в бесконечные спирали) или кристаллы PdCl_2 , в которых присутствуют бесконечные ленты. Слоистую структуру имеют графит, BN , MoS_2 и др., каркасную структуру – CaTiO_3 (атомные остовы Ti и O, объединенные ковалентными связями, образуют ажурный каркас, в пустотах которого расположены атомные остовы Ca). Известны гетеродесмические структуры, где имеются структурные фрагменты разного типа.

По характеру связи между атомными остовами (в случае гомодесмических структур) или между структурными фрагментами (в случае гетеродесмических структур) различают: *ковалентные* (например SiC, алмаз), *ионные, металлические* (металлы и интерметаллические соединения) и *молекулярные* кристаллы. Кристаллы последней группы, в которой структурные фрагменты связаны межмолекулярным взаимодействием, имеют наибольшее число представителей. К ним в частности относят и кристаллы

инертных одноатомных газов, которые по сути не являются молекулярными веществами.

Для *ковалентных кристаллов* (алмаза (рис. 49), карборунда и др.) характерны тугоплавкость, высокая твердость и износостойкость; это является следствием прочности и направленности ковалентной связи, в сочетании с трехмерной пространственной структурой данных соединений.

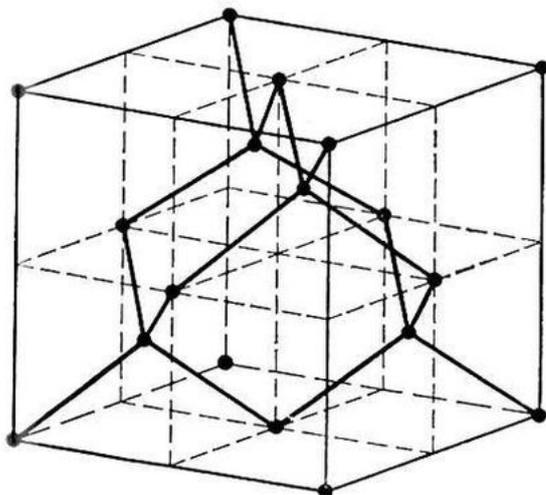


Рис. 49. Элементарная ячейка кристаллической решетки алмаза

Металлические кристаллы представляют собой кристаллы, в которых сцепление атомных остовов в виде катионов металла обусловлено преимущественно металлическими химическими связями. Данный тип кристаллов характерен для металлов и их сплавов. В узлах кристаллической решетки находятся атомные остовы, связанные между собой обобществленными электронами (электронным газом).

Ионные кристаллы. Представляют собой кристаллы, в которых сцепление элементов структуры в виде противоположно заряженных ионов обусловлено преимущественно ионными химическими связями. Ионные кристаллы могут состоять как из одноядерных, так и из многоядерных ионов. Примеры ионных кристаллов первого типа – кристаллы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, образованные положительно заряженными ионами металла и отрицательно заряженными ионами галогена (NaCl , CsCl , CaF_2 , рис. 50). Примеры ионных кристаллов второго типа – нитраты, сульфаты, фосфаты, силикаты и др. соли этих же металлов, где отрицательные ионы кислотных остатков состоят из нескольких атомных остовов. Кислотные остатки могут объединяться в длинные макромолекулярные цепи, слои, а также образовывать трехмерный каркас, в пустотах которого размещаются ионы металла. Такие образования встречаются, например, в кристаллических структурах **силикатов**.

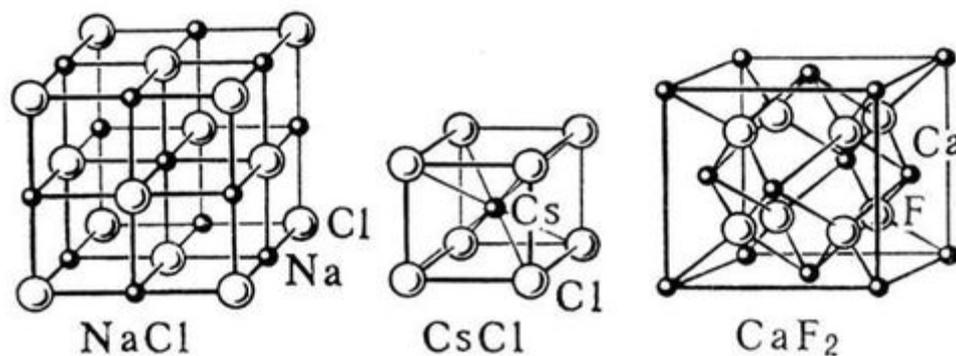


Рис. 50. Строение некоторых ионных кристаллов

Молекулярные кристаллы. Представляют собой кристаллы, образованные из молекул, связанных друг с другом ван-дер-ваальсовыми силами или **водородной связью**. Внутри молекул действует более прочная **ковалентная связь** (где степень ковалентности преобладает над степенями ионности/металличности). Фазовые превращения молекулярных кристаллов (таких как плавление, возгонка, полиморфные переходы) происходят, как правило, без разрушения отдельных молекул. Большинство молекулярных кристаллов – кристаллы органических соединений (например **нафталин**). Молекулярные кристаллы образуют также такие вещества, как H₂, **галогены** (рис. 51), N₂, O₂, S₈, бинарные соединения типа H₂O, CO₂, N₂O₄, **металлоорганические соединения** и некоторые **комплексные соединения**. К молекулярным кристаллам относятся также кристаллы таких природных полимеров, как **белки** (рис. 52) и **нуклеиновые кислоты**. Особым случаем молекулярных кристаллов являются кристаллы отвердевших инертных газов, в которых ван-дер-ваальсовы силы связывают между собой не молекулы, а индивидуальные атомы.

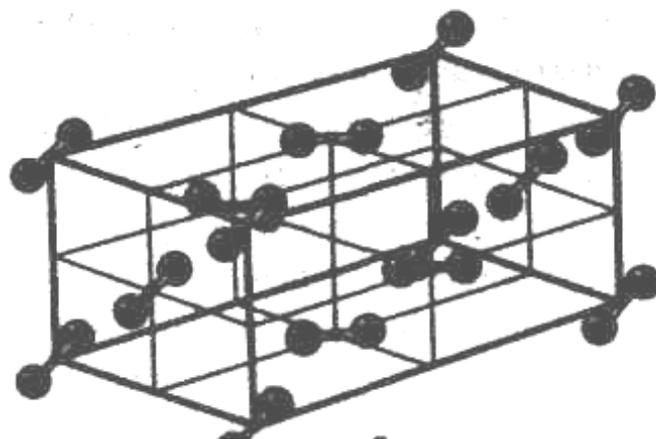


Рис. 51. Молекулярная структура кристалла иода

Полимеры, как уже было указано выше, как правило, относят к веществам, образующим молекулярные кристаллы. Однако, в случае, когда упаковка макромолекул имеет складчатую или фибриллярную конформации, правильнее было бы говорить о *ковалентно-молекулярных кристаллах* (рис. 53), так как вдоль одного из периодов решетки (например периода c в случае полиэтилена, макромолекулы которого находятся в складчатой конформации, образуя ламель) действуют прочные химические, преимущественно ковалентные, связи, тогда как вдоль двух других периодов решетки (например периодов b и c в тех же складчатых кристаллах полиэтилена) действуют более слабые силы межмолекулярного взаимодействия.

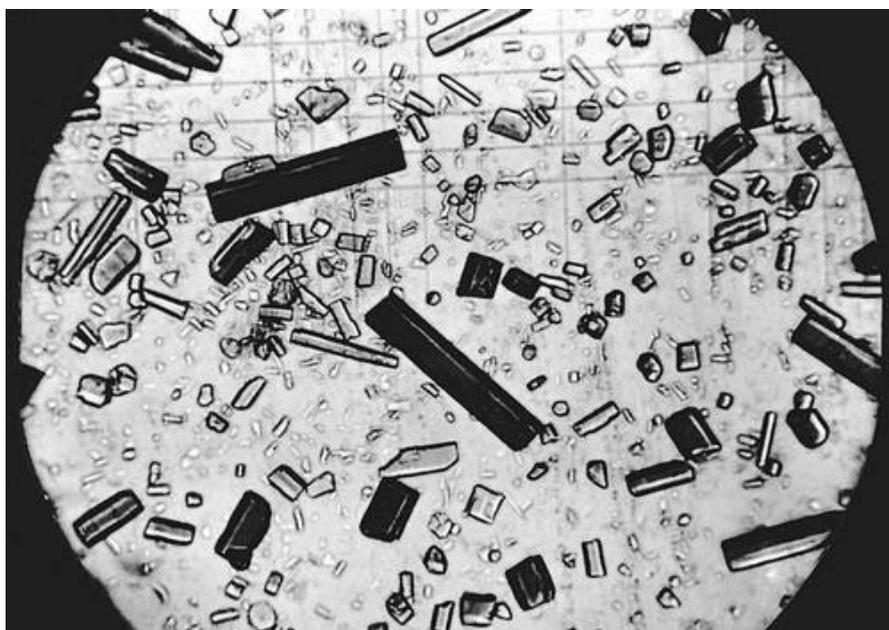


Рис. 52. Кристаллы белка каталазы

Деление кристаллов на указанные группы в значительной мере условно, поскольку существуют постепенные переходы от одной группы к другой по мере изменения характера связи в кристалле. Например, среди интерметаллидов – соединений металлов друг с другом – можно выделить группу соединений, в которых снижение металлической компоненты химической связи и соответствующий рост ковалентной и ионной компонент приводят к тому, что образуются химические соединения, образованные в соответствии с классическими валентностями. Примерами таких соединений могут служить соединения магния с элементами главной подгруппы IV и V групп Периодической системы, являющимися переходными между металлами и неметаллами (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2). К их основным характерным особенностям обычно относят:

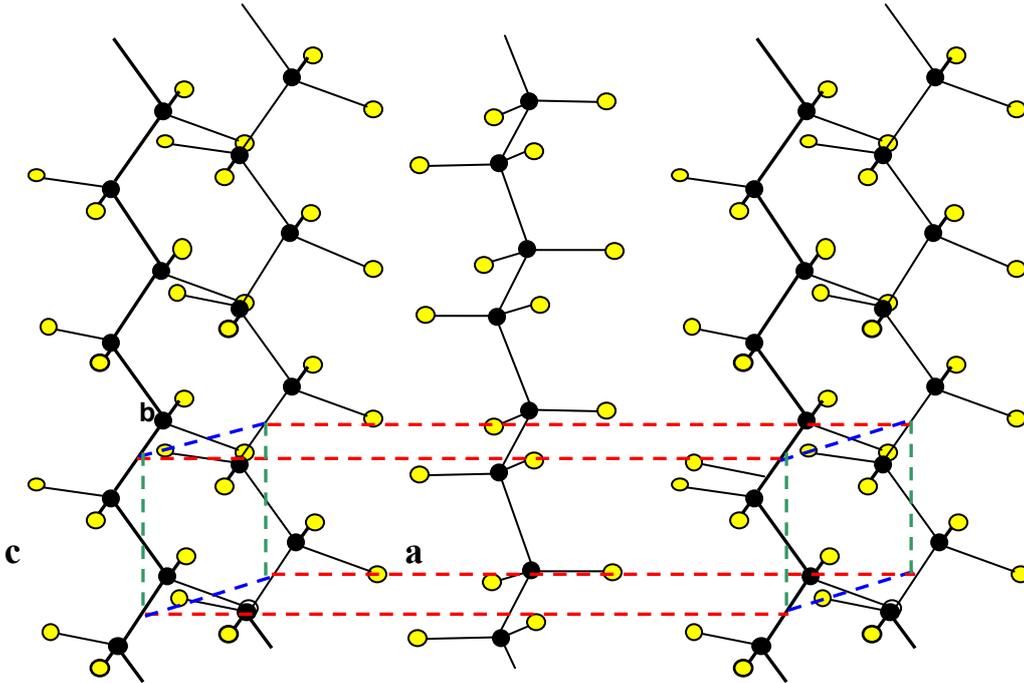


Рис. 53. Орторомбическая структура кристалла полиэтилена

1. Их гетероядерная кристаллическая решетка отличается от гомоядерных решеток исходных соединений.
2. В их соединении обычно сохраняется простое кратное соотношение компонентов, позволяющее выразить их состав простой формулой A_mB_n , где A и B – соответствующие элементы; m и n – простые числа.
3. Гетероядерные соединения характеризуются новым качеством структуры и свойств в отличие от исходных соединений.

6.3.1.2. Металлические материалы

При рассмотрении структуры металлических материалов принято выделять следующие структурные уровни:

1. Микроструктура, которая в свою очередь делится на два подуровня:

1 подуровень: электронно-ядерный (тонкая структура): данный подуровень является общим для всех типов материалов. Считается, что тонкая структура описывает расположение ядер (или атомных остовов) и обобществленных электронов в химическом соединении в виде индивидуальной моно-, олиго- или макромолекулы или немолекулярных металлических или ионных кристаллов.

Для металлов характерна многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов, в которой обобществленные электроны (в виде «элек-

тронного газа») обеспечивают связь с максимально возможным числом ядер (катионов).

Можно считать, что размер элементов (молекула, кристаллографическая ячейка), образующих тонкую структуру, составляет от 1 до 10 Å. Для твердых тел тонкую структуру можно считать аналогом химической структуры.

Для изучения тонкой структуры кристаллических твердых тел используются дифракционные методы (рентгенография, электронография, нейтронография). Анализируя дифракционную картину, получаемую при взаимодействии атомных остовов кристалла с короткими волнами ($\lambda = 10^{-10} \div 10^{-12}$ м) рентгеновских лучей (или волн электронов, нейтронов), можно получить обширную информацию о строении кристаллов. Тонкая структура характерна как для кристаллических, так и для аморфных твердых тел, а также в некоторой степени для жидкостей, так как она реализуется на расстояниях, характерных для *ближнего порядка*. Более сложные уровни структурной организации характерны для кристаллических твердых тел.

2 подуровень: наноструктура. Данный уровень образован наночастицами, в частности в виде небольших субзерен. При этом можно считать, что размер наночастиц, образующих наноструктуру, составляет от 10 до 1000 Å.

II. Мезоструктура: данный уровень структурной организации металлов описывает внутреннее строение зерен (состоящих из отдельных блоков – субзерен, развернутых друг относительно друга на углы порядка угловых минут; эти блоки разделены субграницами), характеризуемое типом, числом и взаимным расположением дефектов кристаллической решетки, их форму и расположение, а также наличие и расположение различных **дефектов металлов** (дислокации и их ансамбли, дисклинации и т.д.), распределение примесей и неметаллических включений.

Размер субзерен колеблется в пределах от 0,1 до 1 мкм. Как уже указывалось выше, в субзернах имеются дефекты кристаллической структуры – **дислокации**, расположение которых зависит от природы материала, а также «истории» образца.

Размеры зерен колеблются в широких пределах от 1 до 1000 мкм. Образование структур такого размера возможно лишь при наличии *дальнего порядка* расположения частиц, когда структурные элементы, образующие кристалл, размещаются в пространстве на определенном расстоянии друг от друга в геометрически правильном порядке, образуя *кристалл*.

В металлах границами раздела между отдельными субзернами и зернами являются поверхностные дефекты в кристаллической структуре.

Наблюдать структурные образования, составляющие мезоструктуру, возможно с помощью оптического (размером до 10^{-7} м) или электронного (размером до $2 \cdot 10^{-10}$ м) микроскопа. Микроскопические методы дают возможность определить размеры и форму кристаллов, наличие различных по своей природе кристаллов, их распределение и относительные объемные количества, форму инородных включений и микропустот, ориентирование кристаллов, наличие специальных кристаллографических признаков (двойникование, линии скольжения и др.) и т.д.

III. Макроструктура: данный уровень структурной организации металлов описывает строение кристаллов, видимое невооруженным глазом или с помощью лупы при небольших увеличениях (до 25-50 раз). Вид излома, дендритное и полиэдрическое строение, структуры, образованные зернами, усадочные раковины, поры, волокна и т.д. Макроструктуру металлов исследуют на специальных макрошлифах (темплетах), для изготовления которых из крупных заготовок (слитков, поковок и т.д.) или изделий вырезаются образцы, поверхность которых шлифуют, полируют, а затем подвергают травлению специальными реактивами.

6.3.1.2.1. Типы и классификация металлических систем

В настоящее время Я.А. Угаем предложена классификация металлических систем по типу взаимодействия элементов их тонкой структуры. Рассматриваемые системы в данной классификации расположены в порядке усложнения взаимодействия, заключающемся в ослаблении влияния объемно-геометрических и усилении роли физико-химических и химических факторов:

1. Системы с примитивным типом взаимодействия:
 - а) системы, характеризующиеся расслоением (отсутствием взаимодействия);
 - б) эвтектические смеси;
 - в) ограниченные и непрерывные твердые растворы.

2. Системы со «сложными» взаимодействиями:
 - а) соединения Курнакова;
 - б) фазы Лавеса;

- в) фазы внедрения;
- г) электронные соединения Юм-Розери;
- д) валентные соединения.

Характерной чертой систем с *примитивным типом взаимодействия* является образование фаз, физические, химические и кристаллохимические свойства которых качественно не отличаются от свойств компонентов.

При отсутствии взаимодействия элементов структуры систем, характеризующихся *расслоением*, свойства каждой фазы в твердом состоянии остаются постоянными.

Если при сходстве электронных конфигураций и значений электроотрицательности атомные размеры компонентов значительно отличаются, то образуется гетерогенная область – *эвтектическая смесь*, лежащая между непрерывными и ограниченными твердыми растворами. Образование *эвтектики* возможно и тогда, когда атомные размеры компонентов близки, а электронное строение различно. Это различие не должно возрастать настолько, чтобы существенным становился вклад электроотрицательности, поскольку тогда возможно образование гетероядерных валентных химических соединений.

При образовании ограниченных *твердых растворов* изотермы «состав – свойство» в пределах области гомогенности имеют вид плавных кривых, в гетерогенной области – аддитивных прямых.

От расслоения к непрерывным твердым растворам возрастает химический вклад во взаимодействие элементов образующихся структур. Этот вклад, однако, определяется фактором низшего порядка – размерным, поэтому взаимодействие не приводит, как правило, к образованию валентных химических соединений. В самом деле, основным критерием образования непрерывных твердых растворов является сходство физико-химического характера взаимодействующих компонентов, что определяется близостью значений электроотрицательности, электронного строения и типа химической связи. Кроме того, в соответствии с правилом Руайе размеры атомов при этом не должны различаться более чем на 8-15%, что с учетом подобия остальных факторов предопределяет одинаковый тип кристаллической решетки.

В противоположность примитивным типам взаимодействия металлохимические реакции, приводящие к образованию соединений, можно условно отнести к *сложным типам*. Основное отличие этих процессов заключается в возникновении при взаимодействии качественно нового хи-

мического индивида, характеризующегося своеобразными структурой и свойствами по сравнению с исходными компонентами. По мере нарастания взаимного химического сродства металлов образующиеся соединения приобретают все более ярко выраженную индивидуальность. В зависимости от того, какой из металлохимических факторов преобладает при взаимодействии, возникают фазы различного типа: соединения Курнакова, фазы Лавеса, фазы внедрения, электронные соединения Юм-Розери и, наконец, соединения, отвечающие правилу формальной валентности.

Переходным этапом от примитивных типов взаимодействия к более сложным является образование *соединений Курнакова*. В соединениях Курнакова сохраняется тип кристаллической структуры компонентов, однако свойства их качественно отличны от свойств компонентов. Именно по этой причине данные фазы представляют собой переходную ступень от твердых растворов к валентным химическим соединениям. Образование соединений Курнакова регламентируется фактором низшего порядка – размерным. Ни электронная концентрация, ни тем более электроотрицательность не играют здесь существенной роли, поскольку взаимодействующие компоненты близки по физико-химической природе. По своей природе все известные соединения Курнакова обычно относят к соединениям постоянного состава (дальтониды в традиционном понимании).

Ряд интерметаллических соединений объединяется под общим названием *фаз Лавеса*. Так же, как и соединения Курнакова, они образуются, подчиняясь влиянию прежде всего стерического фактора. Фазы Лавеса, являющиеся следующей ступенью на пути усложнения химической организации вещества, фактически выступают как первые представители собственно химических соединений. Несмотря на то, что их образование также определяется размерным фактором, они уже отличаются от компонентов не только по свойствам, но и в структурном отношении.

Фазы внедрения представляют собой новую ступень в химической организации вещества. Их образование контролируется не только соотношением размеров атомов, но и фактором более высокого порядка – электронной концентрацией. Это приводит к еще большему качественному своеобразию продуктов взаимодействия по сравнению с исходными компонентами.

Существование большой группы интерметаллических соединений разнообразного качественного и количественного состава, но сходных по физико-химической природе, обусловлено влиянием фактора электронной концентрации. Тип кристаллической структуры определяется не свойствами взаимодействующих компонентов, а так называемой формальной элек-

тронной концентрацией, т.е. отношением общего числа валентных электронов (соответствующих номеру группы) к числу взаимодействующих атомов в формульной единице. Эти фазы называются *электронными соединениями Юм-Розери*. Эти соединения не подчиняются классическим правилам валентности, и их состав определяется лишь формальной электронной концентрацией. Большинство электронных соединений Юм-Розери традиционно относят к соединениям переменного состава, относящихся к классу бертоллидов. На диаграммах состояния им отвечают обычно широкие области гомогенности.

По мере усложнения химической организации вещества в ряду *соединения Курнакова – фазы Лавеса – фазы внедрения – электронные соединения Юм-Розери – валентные соединения* происходит нарастание качественного отличия промежуточных фаз от компонентов, их образующих. Это является следствием усиления в данном ряду роли физико-химических и химических факторов (с соответствующим ослаблением роли объемно-геометрических факторов) при образовании связей между элементами электронно-ядерной структуры. Соотношения химических компонент гетероядерной связи для некоторых из рассмотренных систем приведены в табл. 47.

Общая схема влияния различных факторов на переход от систем с примитивным к сложным взаимодействиям по Угаю приведена на рис. 54.

Все рассмотренные в табл. 47 системы (за исключением большинства фаз внедрения) характеризуются превышением C_M над C_K и C_{II} . В фазах внедрения C_K в целом несколько превышает C_M , кроме того, фазы внедрения характеризуются повышенной C_{II} по сравнению с другими системами. Все это определяет высокую твердость и тугоплавкость фаз внедрения.

Характеристики гетеросвязей (степени ковалентности, металличности и ионности), образующих системы со «сложными» взаимодействиями, являются определяющими в отношении свойств материалов, образованных данными фазами. Однако необходимо иметь в виду, что данные фазы являются немолекулярными системами и расчет характеристик связей в этом случае подобно тому, как это делалось бы в молекулярных соединениях, является некоторым упрощением (прежде всего потому, что вследствие невысокой степени ковалентности связей последние не являются столь же локализованными как это имеет место в случае молекулярных соединений). Подтверждением этого в известной степени является факт образования двумя элементами Периодической системы фаз переменного состава. Так, например, титан и кислород в зависимости от мольного соотношения

Ti/O способны образовывать практически все типы рассмотренных выше систем от твердого раствора до валентных соединений.

В табл. 48 приведены характеристики связей некоторых соединений титана и кислорода. При этом степени ковалентности, металличности и ионности для каждой системы рассчитывались как средние по всем связям в предположении, что каждый из атомных остовов образует связи со всеми остальными в соответствии с формулой соединения.

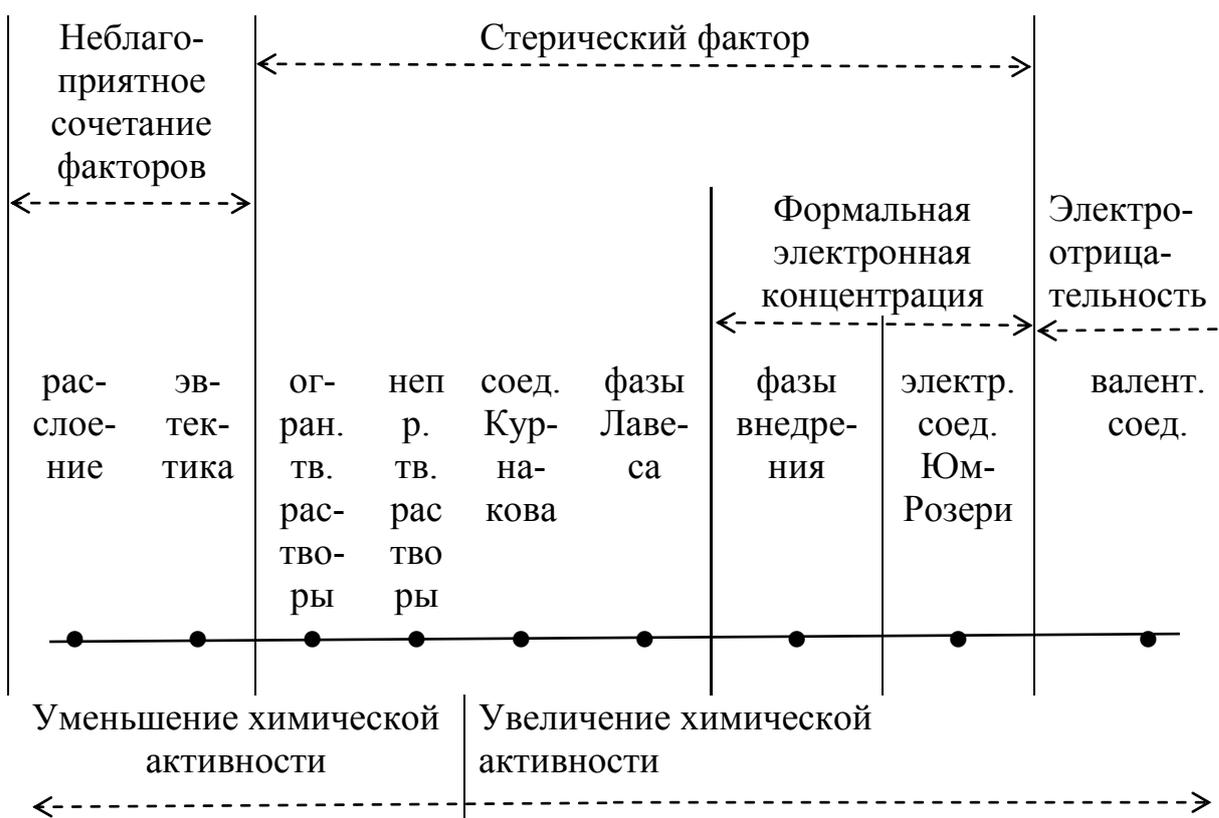


Рис. 54. Влияние металлохимических факторов на увеличение химического сродства по Я.А. Угаю

**Соотношение степеней ковалентности S_K , металличности S_M
ионности S_I гетероядерных связей в системах со «сложными»
взаимодействиями**

Соединения	$S_K, \%$	$S_M, \%$	$S_I, \%$
1	2	3	4
Соединения Курнакова			
CuAu	42,48	54,34	3,18
AuAg	38,76	61,22	0,02
MgAg ₃	35,85	63,20	0,95
1	2	3	4
Фазы Лавеса			
NbFe ₂	39,6	58,8	1,6
MoFe ₂	41,0	58,2	0,8
TiFe ₂	39,1	59,0	1,9
TiCr ₂	38,9	59,4	1,7
Фазы внедрения			
TiC	41,3	38,1	20,7
NbC	41,9	38,1	20,0
WC	43,7	38,1	18,2
MoC	43,9	38,1	18,0
VC	46,1	38,1	15,8
Fe ₄ N	47,7	30,0	22,3
ZrH ₄	39,0	51,3	9,7
TaC	41,3	38,1	20,6
ZrB	38,75	53,33	7,92
Электронные соединения Юм-Розери			
CuZn	47,83	51,95	0,22
AgMg	35,85	63,20	0,95
Cu ₃ Al	46,63	52,73	0,64
Cu ₃ Sn	48,46	51,46	0,08

Соотношение степеней ковалентности C_K , металличности C_M и ионности C_I гетероядерных связей в системах, образуемых титаном и кислородом

Соединения		$C_K, \%$	$C_M, \%$	$C_I, \%$
Соединения Курнакова	Ti ₆ O	36,9	52,9	10,2
	Ti ₃ O	37,9	44,3	17,8
Фаза внедрения	Ti ₂ O	38,7	37,5	23,8
Бертоллид	<TiO>	40,2	24,1	35,7
Дальтонида	Ti ₂ O ₃	54,5	24,1	21,4
	TiO ₂	56,6	19,6	23,8

Из табл. 48 видно, что по мере усложнения химической организации вещества возрастает степень ковалентности связи (в основном за счет уменьшения ее степени металличности), а при степени ковалентности выше 50% возникают соединения постоянного состава.

Большое значение и перспективы развитие данного подхода имеет при анализе диаграмм состояния в системах на основе металлов (железо – углерод и т.д.), оценке структуры, свойств бинарных соединений, гетероструктур, интерметаллидов и т.д.

6.3.1.3. Полимерные материалы

Важная особенность полимерных веществ (и их отличие от металлов и веществ с преимущественно ионной связью) состоит в том, что их химическая структура, т.е. их химический состав и способ соединения атомов в макромолекуле, не определяет однозначно физико-химические свойства полимеров. Они в значительной мере зависят и от их физической (надмолекулярной) структуры, под которой обычно понимают способ упаковки макромолекул или вид упорядочения во взаимном пространственном расположении макромолекул.

6.3.1.3.1. Надмолекулярная структура полимеров

Отметим, что представление о надмолекулярных структурах веществ возникло на заре развития современной технологии металлов, а далее распространилось на другие классы соединений, включая высокомолекулярные соединения.

Для описания кристаллической структуры полимеров был предложен ряд моделей. Первой из них была модель *бахромчатой мицеллы* (рис. 55), впервые предложенная в 1930 г. Гернгроссом, Херрманном и Абитцем).



Рис. 55. Модель бахромчатой мицеллы

Модель бахромчатой мицеллы полимера предполагает, что индивидуальная макромолекулярная цепь проходит через несколько кристаллических областей, диспергированных в аморфной матрице. Значительная часть работы по изучению морфологии полимеров в контексте модели бахромчатой мицеллы была проведена на целлюлозе.

Модель бахромчатой мицеллы способна объяснять результаты рентгеноструктурного анализа и многие другие результаты. Например, она объясняет меньшую макроскопическую плотность по сравнению с плотностью элементарной ячейки кристалла вследствие присутствия аморфной фазы. Другими примерами являются появление арок на диаграммах рентгеноструктурного анализа полимеров, подвергшихся вытяжке, вследствие ориентации кристаллитов; конечный диапазон температур плавления как следствие присутствия кристаллитов, различающихся по размеру; оптическое двойное преломление полимеров, подвергшихся вытяжке, вызванное ориентацией молекулярных цепей в аморфной фазе; а также гетерогенность в отношении химических и физических реакций в результате большей доступности аморфной фазы по сравнению с кристаллической фазой.

Все ранние работы по бахромчато-мицеллярной морфологии игнорировали возможность складывания макромолекулярных цепей. Впервые идея о возможности кристаллизации путем образования складчатой макроконформации была высказана Сторксом в 1938 г. Он получил гуттаперчу [транс-1,4-поли(2-метилбутадиен)] в виде пленок путем выпаривания из разбавленного раствора в хлороформе. На основании данных электронной

дифракции он заключил, что «было найдено, что пленки гуттаперчи состоят из относительно больших кристаллитов, которые ориентированы таким образом, что направление оси их волокон точно перпендикулярно поверхности пленки. Предполагается, что макромолекулы многократно складываются таким образом, что смежные секции остаются параллельными». Тем не менее кристаллы Сторкса, образованные в результате складывания цепей, еще многие годы не привлекали внимание исследователей.

Модель бахромчатой мицеллы была, однако, снова поставлена под сомнение после открытия полимерных монокристаллов, полученных из раствора. Впервые кристаллы из сложенных цепей наблюдали в начале 1950-х гг. Юндт при исследовании гемицеллюлозы при помощи оптической микроскопии, а также Шлезингер и Леепер и Келлер и Уэринг при исследовании посредством оптической микроскопии гуттаперчи, полученной из разбавленного раствора.

В 1957 г. Келлер обнаружил, что ~0,1%-ные растворы полиэтилена при охлаждении дают ромбоэдрические пластинки (ламели) с размерами порядка 10-20 мкм длиной и 10 нм толщиной, видимые в электронный микроскоп. Для выбранного растворителя высота этих пластинок была всегда одинаковой для одной и той же температуры кристаллизации. Интерпретация электронно-дифракционных диаграмм показала, что направление макромолекулярных цепей было примерно вертикальным по отношению к поверхности пластинок. Поскольку высота этих ромбоэдрических пластинок была меньше длины макромолекулярных цепей, следовательно, цепи должны складываться. Полимерные монокристаллы наблюдались также в случае многих других макромолекулярных веществ, например, полиакрилонитрила, полиоксиметилена, полиакриловой кислоты, нейлона 6, производных целлюлозы и т.д.

Первоначально предполагалось, что складки в полимерах, полученных из раствора, являются регулярными и образуют резкие изгибы (цепь после выхода из кристалла сразу же возвращается в него на определенном расстоянии от места выхода). Результаты, полученные при использовании малоуглового рентгеновского рассеяния, говорят о том, что ламелярные поверхностные слои характеризуются достаточно регулярной структурой. С другой стороны, монокристаллы характеризуются примерно 75-85%-ной степенью кристалличности. Степень кристалличности, близкая к 100%, получается в том случае, когда поверхностные слои удаляются путем окисления дымящейся азотной кислотой. Это позволяет сделать вывод, что поверхностные слои характеризуются умеренным беспорядком. В дополнение к этому, нейтронно-дифракционный анализ полиэтилена, кристалли-

зуемого из расплава и содержащего небольшое количество полидейтероэтилена, показывает, что радиус вращения возрастает с увеличением квадратного корня молекулярной массы, что позволяет сделать вывод о том, что складывание цепей в поверхностных слоях не является упорядоченным. Схематическое изображение полимерной ламели, основанное на модели складывания цепей, показано на рис. 56. Большинство складок на рис. 56 характеризуется небольшой длиной участков макромолекулярных цепей, составляющих складки, а также тем, что точки входа и выхода макромолекул расположены рядом (цепь после выхода из кристалла сразу же возвращается в него) (область 1). Некоторые из складок также образованы цепями, точки входа и выхода которых расположены рядом, но петли при этом гораздо длиннее (цепь после выхода из кристалла образует длинную петлю и возвращается в него на определенном расстоянии от места выхода) (2); иногда также наблюдается хаотическое расположение точек входа и выхода макромолекул (цепь после выхода из кристалла возвращается в него не рядом с местом выхода, а в некотором удалении от него) (3). Также на рис. 56 показаны короткие свободные концы цепей (4).

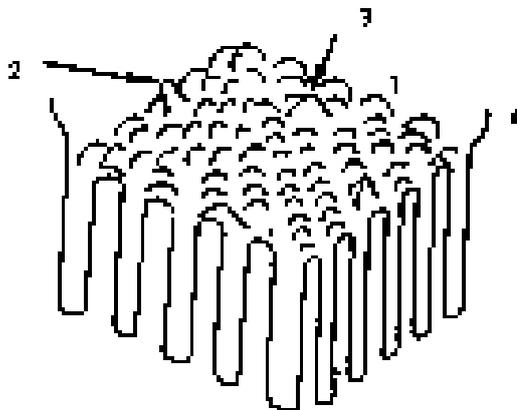


Рис. 56. Единичная ламель полимера

Следует отметить, что модели складывания цепей и бахромчатой мицеллы не являются взаимоисключающими. Например, складывание цепей в целом энергетически более выгодно, чем простая агрегация макромолекулярных цепей в рамках бахромчато-мицеллярной морфологии, однако складывание не всегда может быть возможным из-за стерических ограничений. Например, при кристаллизации из разбавленных растворов и/или при медленном охлаждении более вероятной является ламелярная (складчатая) морфология, а при кристаллизации из расплавов и/или быстром охлаждении, когда складывание цепей затруднено, более вероятно об-

разование кристаллов бахромчато-мицеллярного типа. Возможно также сосуществование кристаллов обоих типов. В частности, Ягфаровым была предложена модель вторичной кристаллизации, согласно которой первичные кристаллы образуются складыванием цепей, а вторичные (более мелкие) кристаллы образуются агрегацией (по типу бахромчатых мицелл) макромолекулярных цепей, находящихся в пространстве между первичными кристаллами.

Кроме моделей бахромчатой мицеллы и складывания цепей был предложен и ряд других моделей, например микрофибриллярная модель Петерлина и модель Хосеманна. Тем не менее эти модели можно рассматривать как компромисс между моделями складывания цепей и бахромчатой мицеллы.

При охлаждении такого полимера, как полиэтилен, находящегося в расплаве или растворе, первой образующейся структурой является монокристалл (единичная ламель). Монокристаллы быстро трансформируются в структуры, напоминающие пучки, которые называются аксиалитами или эдритами. Если ядра кристаллизации расположены достаточно далеко друг от друга, аксиалиты имеют возможность развиться до такой степени, что «оболочка» закрывается на себя, образуя примерно сферическую форму, характерную для сферолитов. С другой стороны, если полимер характеризуется интенсивным зародышеобразованием и расстояние между ядрами недостаточно для образования сферических структур, незаконченные структуры сталкиваются друг с другом и заполняют существующее между ними пространство. Образование аксиалита и сферолита схематично показано на рис. 57.

Термин «аксиалит» был впервые предложен Бассеттом, Келлером и Матсухаши в 1963 г. в их исследовании многослойного образования кристаллов из раствора. Термин «эдрит» был введен Гейлом в 1958 г. для многослойных объектов, полученных из расплавленных пленок на предметных стеклах микроскопа. Эдриты могут рассматриваться как аксиалиты, которые сохраняют свою монокристаллическую основу вследствие присутствия субстрата.

При охлаждении расплава полимера кристаллизация начинается с ядер в различных точках образца. Это ведет к образованию сферолитов путем роста доминантных ламелей из ядра во всех направлениях посредством кручения этих ламелей вдоль своих фибрилл. Причина, по которой происходит кручение ламелей, до конца не выяснена. Пространство между доминантными ламелями заполняется вторичными ламелями, аморфным и, возможно, низкомолекулярным материалом.

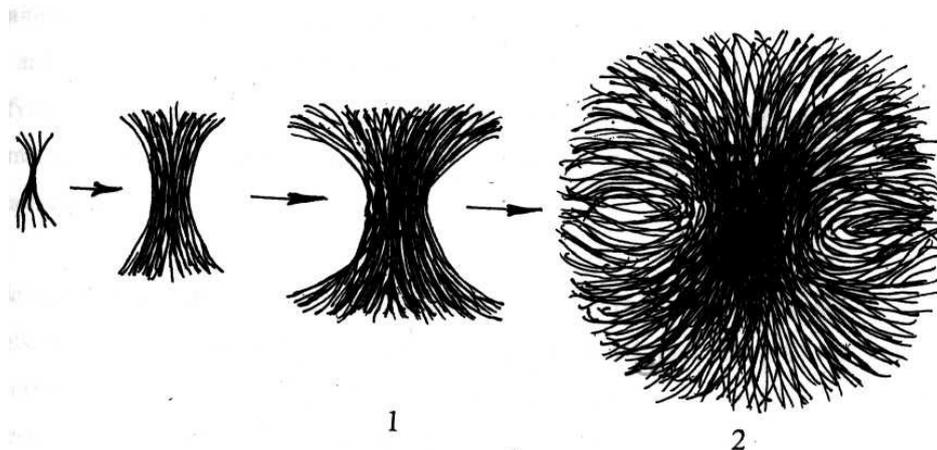


Рис. 57. Схематическое изображение образования кристаллической структуры полимера, ведущей к образованию аксиалита (1) и завершеного сферолита (2)

Сферолиты впервые были описаны Хессом и Пичельмайром в 1926 г. Первыми наблюдаемыми сферолитами были полимерные кристаллы триметилцеллюлозы, осажденные из концентрированных растворов в хлороформ-алкоголе. Первые исчерпывающие количественные измерения сферолитов были проведены Банном и Алкоком и Брайантом на полиэтилене в конце 1940-х гг. Однако полного объяснения роста сферолитов, который, как было обнаружено, был широко распространен среди полимеров, не было найдено до тех пор, пока не было открыто складывание цепей при кристаллизации полимеров.

Прямое наблюдение аксиалитов (эдритов) или сферолитов во многих случаях возможно при помощи электронной и световой микроскопии (рис. 58).

В настоящее время различные методы исследования позволяют фиксировать в объеме полимера наличие областей разной степени упорядоченности и гетерогенности: от десятков-сотен ангстрем до микронов и миллиметров. Этими областями могут быть надмолекулярные структуры типа кристаллитов, фибрилл, сферолитов, представляющих различные уровни физической структурной организации макромолекул полимеров. Уровни надмолекулярных структур классифицируются по трем признакам: геометрическому, кинетическому и термодинамическому. Геометрический, в свою очередь, в зависимости от метода измерения (рентгеновского,

электронно-микроскопического и оптического) бывает двух видов: 1 – размер от десятков до тысяч ангстрем (кристаллиты, ламели); 2 – размер от нескольких микрон до миллиметров (например, сферолиты). По кинетическим и термодинамическим признакам надмолекулярные структуры делятся на стабильные и нестабильные.

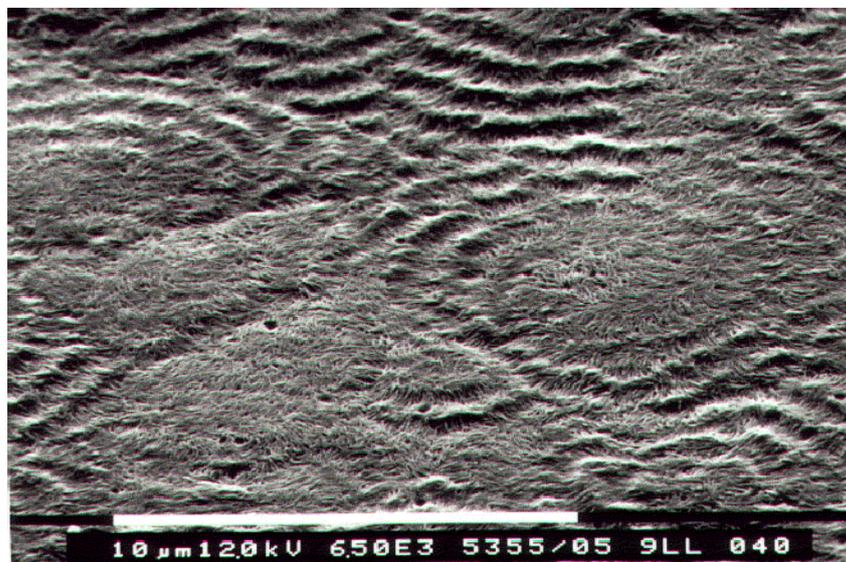


Рис. 58. Сферолитическая морфология полиэтилена низкой плотности, полученного из 40 мас. %-ого раствора в декалине ($\times 6500$)

На основании известных в настоящее время данных можно провести определенную аналогию о возможности образования идентичных надмолекулярных структур в углеродных (органических) и безуглеродных (неорганических) полимерах. Например, Торопов и др. считают, что по условиям образования, формам роста и морфологии сферолиты силикатных стекол не отличаются от сферолитов органических полимеров. Подтверждают это их данные, приведенные на рис. 59-61. Отмечается, что сферолитообразование является общим этапом кристаллизации силикатных стекол.

Данные рис. 59, 60 свидетельствуют, что микроструктура сферолитов полипропилена (рис. 59а, г) и дисиликата лития (рис. 59б, д) имеет дендритный характер и представляет собой переплетение ветвей, идущих от одного центра. На рентгенограмме анортита, закристаллизованного при 980 °С в течение 4 часов максимумы размыты. Однако в результате электронно-микроскопического исследования удалось обнаружить структуру в виде отдельных зерен размером до 1000 Å (рис. 60а). Подобная, видимо, глобулярная зернистая структура наблюдается также в образцах полиэтилена и полиамидов. Увеличение времени термообработки приводит к появлению в образце пучков лучей, идущих от одного центра (рис. 60б). При

больших увеличениях (до $\times 30000$) видно, что лучи состоят из отдельных зерен. Контуры зерен между пучками размываются (рис. 60в). Далее постепенно наблюдается образование промежуточных структур (рис. 60д).

На рис. 61 показаны различные формы кристаллов и надмолекулярные структуры полифосфороксановых безуглеродных полимеров (полифосфатов). Отмечено, что рост кристаллов полифосфатов идет по плоскостям, совпадающим с плоскостями ориентации полианионных цепочек $[\text{PO}_3]^{n-}$. Сферолитные образования были также получены О.С. Сироткиным с сотрудниками и при газофазном синтезе полифосфороксановых покрытий из фосфороксановых мономеров на различных керамических подложках. Например, при гетеродиффузионной полимеризации в системе: $(\text{P}_4\text{O}_{10})_{\text{газ}}$ – алюмооксидная керамика 22ХС ($\sim 94\% \text{Al}_2\text{O}_3$). Подтверждением этого являются данные Д'Ивуара, Ключарова и Скобло, свидетельствующие о существовании различных модификаций $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, построенных, в частности, в виде длинных цепей из тетраэдров PO_4 . Причем кристаллы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ имеют форму сферолитов.

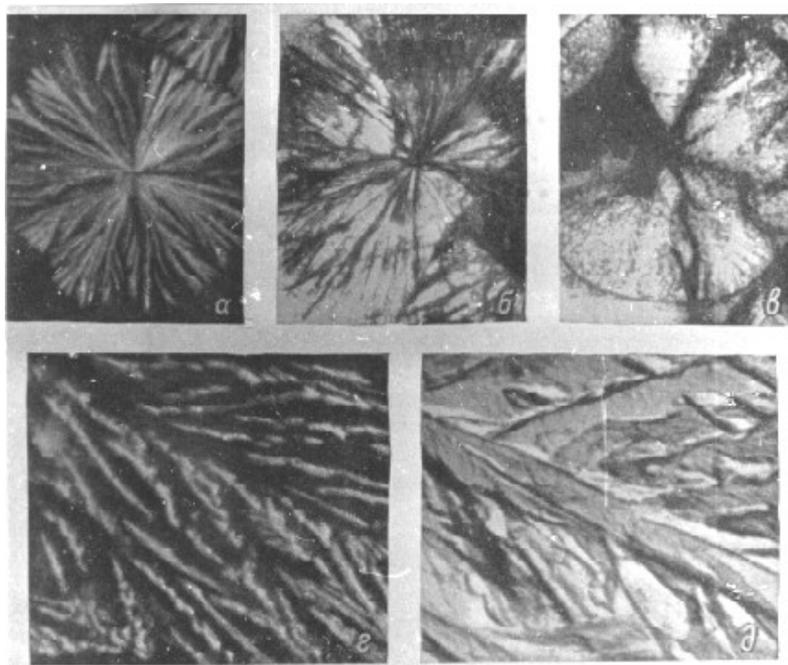


Рис. 59. Примеры надмолекулярных структур в углеродных и неуглеродных полимерных веществах: а – полипропилен, $\times 400$; б – дисиликат лития, $\times 400$; в – неорганическое стекло «анортит»; г – полипропилен, $\times 1000$; д – дисиликат лития, $\times 700$

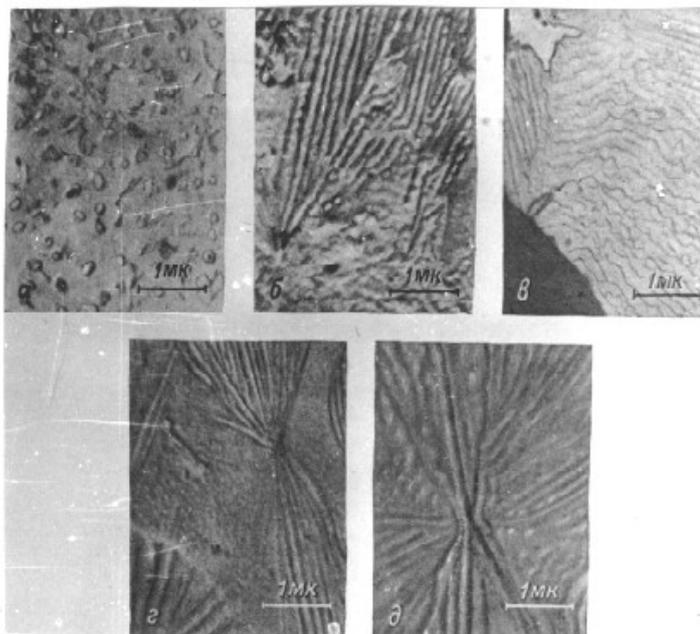


Рис. 60. Образование сферолитов при кристаллизации стекла состава анортита (состав, мас. %: SiO_2 – 43,2; Al_2O_3 – 36,7; CaO – 20,1): а – $t = 980^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч; б, в – разные участки $t = 980^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч 20 мин; г – 980°C , $\tau = 4$ ч 30 мин; д – 980°C , $\tau = 5$ ч

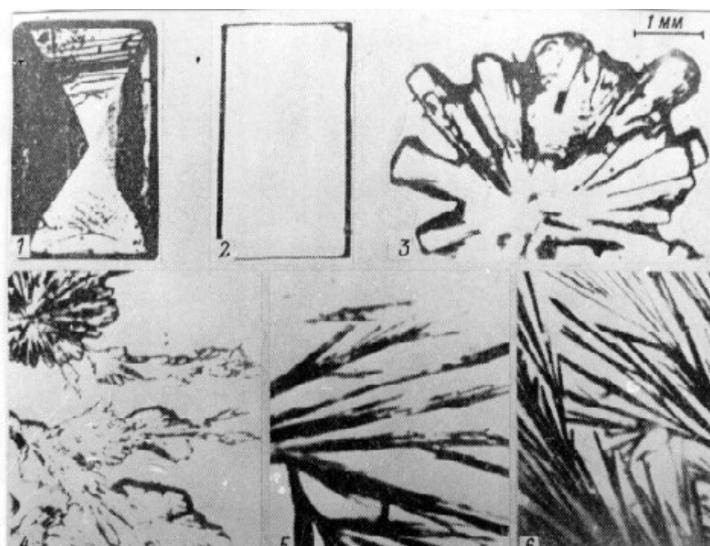


Рис. 61. Характерные формы кристаллов, образующихся при испарении водных растворов системы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - (\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ (0,2 мол. 20°C):

1 – $\text{Na}:\text{NH}_4 = 10:0$; 2 – $8:2$; 3 – $6:4$; 4 – $5:5$; 5 – $2:8$; 6 – $0:10$

6.3.1.3.2. Общая характеристика структуры полимерных материалов

Что же касается уровней структуры в полимерах, то в последних можно выделить уровни, сходные с уровнями структуры в металлах.

I. Микроструктура:

1 подуровень: электронно-ядерный (тонкая структура): данный подуровень структуры можно считать базисным, или первичным; поэтому он, как уже указывалось выше, является общим для всех типов материалов. Специфика тонкой структуры в полимерных материалах заключается в том, в обобществленные электроны характеризуются большей локализацией между ядрами, обеспечивающей образование дискретной частицы – макромолекулы. Согласно IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), *полимер* определяется как «вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более вида атомов или групп атомов (составных звеньев), связанных друг с другом в количествах, достаточных для того, чтобы обеспечить набор свойств, которые не претерпевают значительного изменения при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев». При этом необходимо понимать, что понятия «полимер» и «макромолекула» (высокомолекулярное соединение) не являются тождественными. Под макромолекулой (высокомолекулярным соединением) следует понимать *индивидуальное химическое высокомолекулярное соединение*, в то время как под полимером – совокупность индивидуальных макро- или олигомолекул, связанных в полимерную систему посредством ван-дер-ваальсовых или водородных связей.

Тонкая структура полиэтилена изображена выше на рис. 53. Выше также указывалось, что размер элементов (молекула, кристаллографическая ячейка), образующих тонкую структуру, составляет от 1 до 10 Å. Например, для полиэтилена параметры элементарной решетки имеют следующие значения: $a = 7,40$; $b = 4,93$; $c = 2,534$ Å.

2 подуровень: наноструктура. Данный структурный подуровень в полимерах образован элементарными (бездефектными) кристаллитами, а также более крупными кристаллитами и ламелями. В кристаллических полимерах минимальными дискретными элементами любой надмолекулярной организации являются кристаллиты. Хотя первичной надмолекулярной структурой в полимерах является ламель, ее при этом можно считать образованной из кристаллитов. Последнее утверждение подкрепляется фактом наличия в ламелях линейных дефектов – дислокаций, которые, аналогично поверхностным дефектам в металлах, можно рассматривать как границы между отдельными кристаллитами в ламелях. Присутствие дислокаций в кристаллах полимеров было продемонстрировано благодаря

муаровым картинам между ламелями при наблюдении в электронный микроскоп. Поэтому можно считать, что в полимерных материалах *наноструктура* характеризует, во-первых, внутреннюю структуру кристаллов (ламелей), образованную элементарными кристаллитами, характеризующимися правильной (бездефектной) кристаллической структурой, и ограниченными линейными дефектами – дислокациями (аналогично субзернам в металлах). Размер элементарных кристаллитов в полимерах может составлять десятки Å. Кроме того, *наноструктуру* составляют более крупные элементы структуры – первичные кристаллические образования – крупные кристаллиты и ламели, размеры которых лежат в примерном диапазоне от 10 до 1000 Å. Ламели были достаточно подробно рассмотрены выше. Изучать микроструктуру полимеров можно с помощью методов электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

II. Мезоструктура: в полимерах этому уровню структурной организации соответствуют надмолекулярные структуры, образованные ламелями – аксиалитами, эдриты и сферолиты размерами до нескольких десятков мкм.

III. Макроструктура полимеров образована более крупными надмолекулярными образованиями в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов размерами от нескольких десятков мкм и выше.

Более подробно аксиалиты, эдриты и сферолиты были рассмотрены выше.

6.4. Влияние структуры на свойства материалов

6.4.1. Общая характеристика связи структуры и свойств

Сегодня материаловедение необходимо рассматривать как науку о связи состава *и природы взаимодействия элементов*, составляющих материал, с его строением (структурой) и свойствами. Из этого определения можно видеть, что проблема изучения влияния структуры материалов на их свойства является одной из ключевых в современном материаловедении.

Различают физические, химические, механические и технологические свойства материалов. Физические свойства определяют поведение материалов в тепловых, гравитационных, электромагнитных и радиационных полях. К физическим свойствам относятся плотность, теплоемкость, температура плавления, термическое расширение, магнитные характеристики, теплопроводность, электропроводность.

Под химическими свойствами понимают способность материалов вступать в химическое взаимодействие с другими веществами, сопротив-

ляемость окислению, проникновению газов и химически активных веществ. Характерным примером химического взаимодействия среды и металлических материалов является коррозия.

При конструировании изделий в первую очередь руководствуются механическими свойствами материалов. Механические свойства материалов характеризуют их способность сопротивляться деформированию и разрушению под воздействием различных нагрузок. Механические нагрузки могут быть статическими, динамическими и циклическими. Кроме того, материалы могут подвергаться деформации и разрушению как при разных температурах, так и в различных, в том числе агрессивных, средах.

Технологические свойства материалов характеризуют их способность подвергаться обработке.

Тип химической связи в веществе (тонкая структура) оказывает определяющее влияние не только на более высокие (сложные) уровни структуры, но и, как следствие, на макроскопические свойства материалов, образованных веществом. В частности, типичные представители разных типов кристаллов, характеризующиеся различным характером связи между элементами кристаллической структуры, существенно различаются по своим свойствам. Например, как правило, ковалентные кристаллы характеризуются наибольшей энергией структуры, далее следуют (по убыванию) ионная, металлическая и молекулярная кристаллические структуры.

Ковалентные кристаллы с локализованными на прочных связях электронами имеют высокую твердость, малую электропроводность, большие показатели преломления. Вследствие этого материалы, образованные ковалентными кристаллами, часто используются в качестве абразивных и шлифующих материалов, материалов для резки твердых материалов, а также для изготовления деталей химической и металлургической аппаратуры, работающей в условиях высоких температур.

Металлические кристаллы со делокализованными электронами хорошо проводят электрический ток и тепло, пластичны и непрозрачны. Ионные кристаллы обладают промежуточными характеристиками.

Вследствие наличия более слабых и длинных (по сравнению с химическими) межмолекулярных связей для типичных молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, большие коэффициенты теплового расширения, высокая сжимаемость, малая твердость. В обычных условиях большинство молекулярных кристаллов – диэлектрики. Некоторые молекулярные кристаллы, например органические красители, являются полупроводниками.

При этом материалы с разными типами связи имеют различные значения температурных *коэффициентов электрического сопротивления*: у металлов они положительны, у материалов с ковалентным и ионным типом связи – отрицательны. При нагреве металлов концентрация носителей зарядов – электронов не увеличивается, а сопротивление их движению возрастает из-за увеличения амплитуд колебаний атомных остовов. В материалах с ковалентной или ионной связью при нагреве концентрация носителей зарядов повышается настолько, что нейтрализуется влияние помех от увеличения колебаний атомных остовов.

6.4.2. Многоуровневая организация структуры материалов и их свойства

В современных условиях особое значение приобретает разработка новых подходов в регулировании структуры материалов и, как следствие, приобретении ими комплекса новых свойств, необходимых для практического использования в современных изделиях и конструкциях.

При этом конечные свойства материала определяются совокупным вкладом каждого из рассмотренных ранее уровней или подуровней их структурной организации (табл. 46). В результате в общем виде любое свойство (физическое, механическое, химическое и т.д.) металлического и неметаллического материала может быть определено как совокупность вклада в него всех имеющихся уровней в соответствие со следующей формулой:

$$CM = f\left(\sum_{i=1}^n k_i \cdot CM_i\right), \quad (69)$$

где CM – свойство материала; CM_i – свойство материала, которое определяется соответствующим структурным уровнем; k_i – коэффициент, учитывающий вклад соответствующего уровня структуры материала в соответствующие свойства материалов; n – число уровней структуры материала, где первым (базовым) является электронно-ядерный (химический) уровень структурной организации материала.

При этом для многих свойств, как правило, можно указать уровень структурной организации материала, вклад которого в соответствующее свойство является доминирующим. Например, *электронно-ядерная структура* является определяющей для таких свойств и характеристик металлов, как пластичность (соответствующая самодиффузионному и диффузионному механизму), старение, жесткость (характеризуемая модулем Юнга), электрическая проводимость, коррозионная стойкость; *наноструктура* определяет краудсионную и дислокационную пластичность. В то же время

магнитные свойства определяются элементами структуры (доменами), размер которых соответствует нано- и мезоструктуре, а хрупкость – элементами нано-, мезо- (дислокации и их ансамбли) и макроструктуры (трещины). Для полимерных материалов также можно провести подобные корреляции. В частности, старение, вызванное деструкцией и сшивкой макромолекул, определяется характеристиками *электронно-ядерной структуры*. В свою очередь межмолекулярные связи, относящиеся к *молекулярной структуре* (отсутствующей в металлах), влияют на большинство физических и механических свойств полимеров, в частности температуру стеклования, размягчения и плавления, растворимость, летучесть, поверхностные свойства, совместимость, вязкость расплавов, кристалличность, прочность, текучесть и т.д. Известно также, что многие важные с эксплуатационной точки зрения характеристики полимеров (такие как предел текучести и предел прочности) определяются элементами надмолекулярной структуры, образующими *нано-, мезо- и макроструктуру*.

Примером связи между уровнями структуры и соответствующими им «уровнями» свойств могут также служить, например, методы испытаний на твердость. В частности, в учебнике (Материаловедение и технология металлов. Учебник для студентов вузов машиностроительных специальностей / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин и др.; Под ред. Г.П. Фетисова. – М.: Высш. школа, 2002. – 638 с.) говорится, что «в зависимости от характерного размера отпечатка при внедрении индентора существующие методы испытаний на твердость условно можно подразделить на нано-, мезо- и макроиндентирование». (табл. 49). «По широте применения в технике на первом месте находится метод макроиндентирования. Он используется для массового контроля качества машиностроительной продукции. Метод микроиндентирования в основном применяется в исследовательских целях при измерении твердости тонких слоев материалов и отдельных структурных составляющих. Метод наноиндентирования имеет большие перспективы в разработке новых нанотехнологий и конструировании новых материалов».

Масштабные уровни испытаний на твердость

Масштабный уровень испытаний	Вид индентирования (твердости)	Остаточная глубина отпечатка, царапины, мкм
Наноуровень	Наноиндентирование (нанотвердость)	Менее 1
Мезоуровень	Мезоиндентирование (мезо-, микротвердость)	1-10
Макроуровень	Макроиндентирование (макротвердость)	Свыше 10

Примером начала решения задач регулирования структуры и свойств материалов на тонком уровне является получение наноматериалов, разработка процессов «молекулярного наслаивания», «золь-гель» технологий и т.д.

6.4.3. Влияние характера химической связи на некоторые физико-химические и механические свойства металлических и неметаллических материалов

В связи с огромным влиянием типа химической связи в соединениях, образующих материалы, на их свойства (как показано выше), особый интерес представляет анализ данной зависимости. Ниже более подробно анализируется и количественно оценивается влияние характера гомоядерной (как наиболее простой по сравнению с гетероядерной) химической связи (через соотношение C_K и C_M) на важные с практической точки зрения физические и механические характеристики материалов на основе гомоядерных соединений элементов Периодической системы. Значения структурных, физических и механических характеристик приведены в табл. 50.

В настоящем пособии не представлен полный массив данных по приводимым характеристикам всех материалов на основе гомоядерных химических соединений, образованных элементами Периодической системы. Однако очевидно, что представленных данных вполне достаточно для выявления наиболее общих закономерностей изменения свойств материалов в зависимости от соотношения компонент связи их электронно-ядерной структуры.

Анализ зависимости значений модуля упругости материалов E от C_K (рис. 62) показывает, что, во-первых, между двумя обозначенными выше параметрами не существует жесткой функциональной зависимости для

всех имеющихся значений. Однако из рис. 62 также четко виден пик значений модуля упругости при C_K , примерно равной 40% (и, соответственно, $C_M \approx 60\%$). Причем этот пик при $C_K \approx 40\%$ демонстрируют не все материалы, образованные соединениями с соответствующим значением C_K . По-видимому, кроме характеристик химической связи (описывающих, по существу, тонкую структуру) на значения модуля упругости этих материалов также оказывают влияние характеристики последующих структурных уровней (нано-, мезоструктура и т.д.).

Кроме того, из рис. 62 видно, что наиболее высокие значения E характерны для материалов на основе соединений, образованных d -элементами Периодической системы.

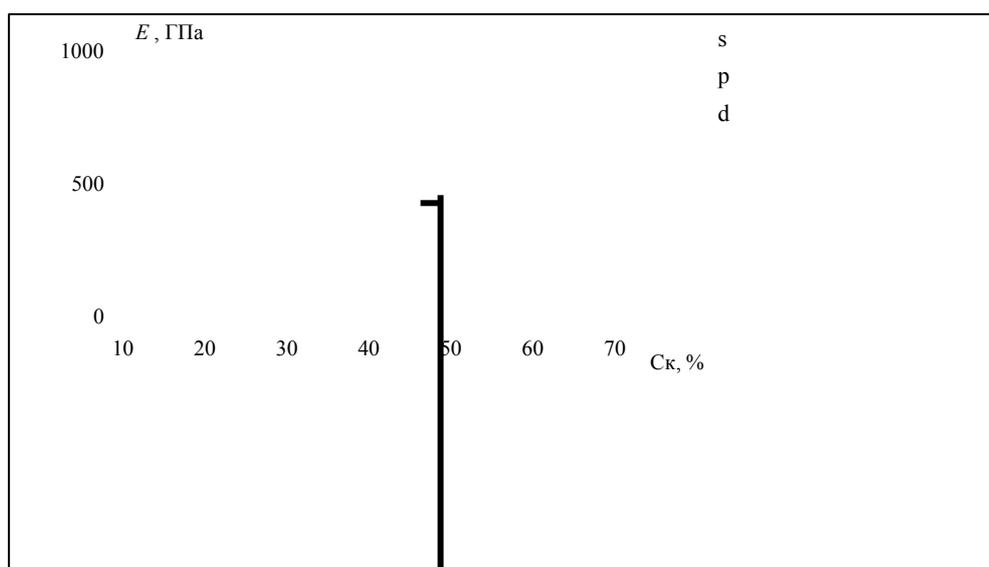


Рис. 62. Зависимость модуля упругости E от C_K материалов на основе гомоядерных химических соединений

То есть можно, по-видимому, говорить о том, что значение $C_K \approx 40\%$ является необходимым (хотя и не достаточным) условием, чтобы материалы на основе гомоядерных соединений характеризовались высокими значениями модуля упругости. При этом последний является свойством, которое определяется, прежде всего, химическими связями (или, иначе, тонкой структурой) материала. При этом в целом можно говорить о том, что увеличение C_K приводит к росту энергии химической связи. В связи с этим логичным выглядит рост значений модуля упругости при увеличении C_K от примерно 20% у рубидия до примерно 40% у ванадия: увеличение энергии химической связи (т.е. энергии между образующими кристаллическую решетку материала элементами – ядерными остовами) приводит к росту способности материала сопротивляться деформации (в нашем случае растяжению).

Однако дальнейшее увеличение C_K (и соответствующее уменьшение C_M) одновременно приводит к постепенному изменению структуры материалов вследствие того, что ковалентная химическая связь в отличие от металлической химической связи характеризуется большей энергией и направленностью.

Таким образом, можно говорить об общей тенденции, заключающейся в том, что при переходе от материалов на основе соединений, образованных металлическими s -элементами Периодической системы, к материалам на основе соединений, образованных металлическими d -элементами, увеличение C_K сначала ведет к уменьшению координационно-

го числа, а затем (при переходе к материалам на основе соединений *p*-элементов) к переходу к молекулярным соединениям. Причем в случае последних деформация материалов происходит вследствие разрыва не прочных химических связей, а гораздо более слабых межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, по-видимому, значение $C_K \approx 40\%$ и характеризует тот предел, после которого упрочнение химических связей уже не приводит к росту модуля упругости материалов (вследствие появления других, более «слабых звеньев» в структуре материала (в частности межмолекулярных взаимодействий)). Особую значимость разработка методов оценки межмолекулярных взаимодействий и корреляции последних со свойствами веществ и материалов приобретают в полимерах.

В связи с вышесказанным интересно заметить, что на рис. 62 существует одна точка, являющаяся исключением, которая соответствует углероду (в виде кристаллической модификации – алмаза). Уникальность алмаза как раз и состоит в том, что высокое значение его $C_K = 68,35\%$ (и низкое значение $C_M = 31,65\%$) сочетается с его невыраженной молекулярной структурой (в которой присутствуют прочные химические, преимущественно ковалентные, связи, превращающие его в трехмерное предельно сшитое макромолекулярное тело) и как следствие, высоким значением модуля упругости.

Зависимости предела текучести σ_T и предела прочности $\sigma_{ПР}$ при растяжении материалов на основе гомоядерных химических соединений от C_K связей, образующих данные материалы, представлены на рис. 63 и 64 соответственно. Анализ данных зависимостей указывает на наличие тенденций, аналогичных тем, что были выявлены для значений модуля упругости: существует значение $C_K \approx 40\%$, при котором и σ_T , и $\sigma_{ПР}$ ряда материалов достигает максимальных значений. Это, в свою очередь, позволяет сделать вывод о том, что электронно-ядерная структура материалов играет значительную (а, возможно, и определяющую) роль также и в случае двух данных механических характеристик. При этом углерод (в виде его модификации алмаза) на рис. 64 так же, как и в случае с E , является исключением из выявленной зависимости (к сожалению, нам не удалось найти значения σ_T для алмаза).

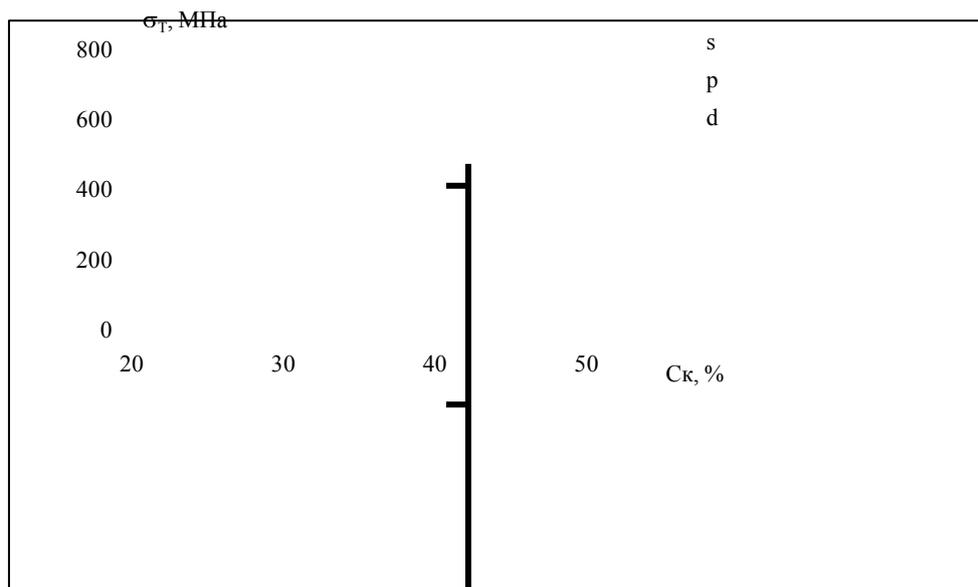


Рис. 63. Зависимость предела текучести при растяжении σ_T от C_K материалов на основе гомоядерных химических соединений

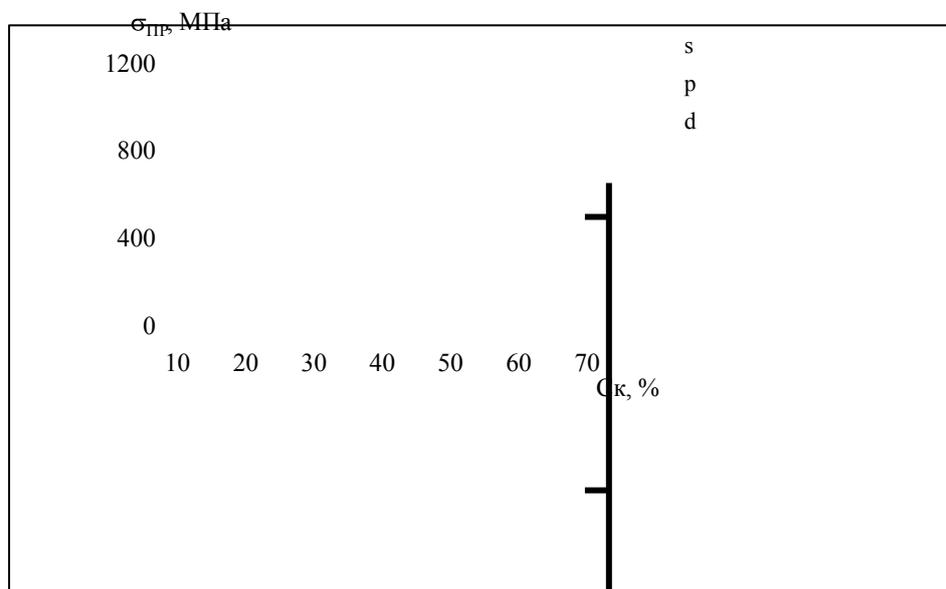


Рис. 64. Зависимость предела прочности при растяжении $\sigma_{ПР}$ от C_K материалов на основе гомоядерных химических соединений

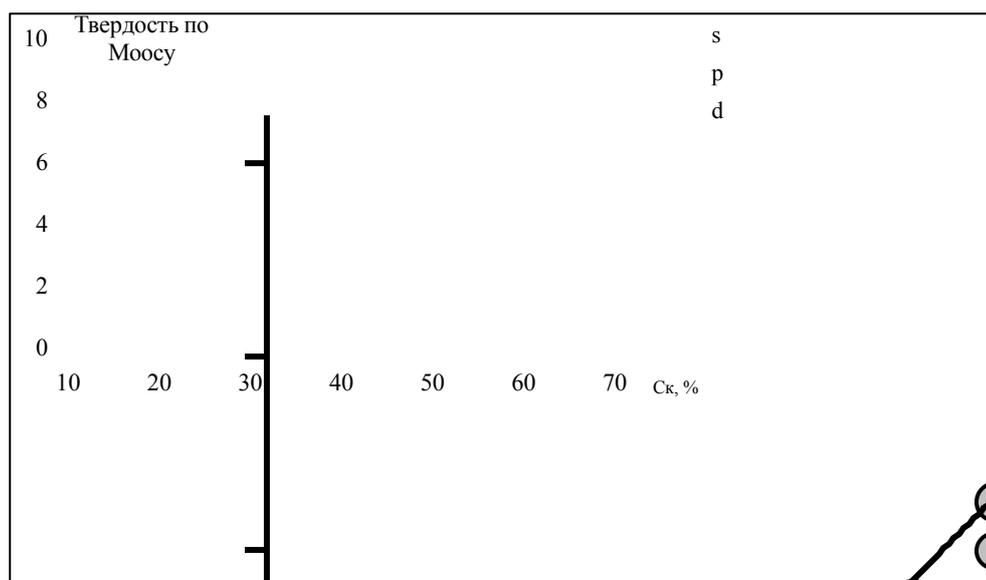


Рис. 65. Зависимость твердости по Моосу от C_K материалов на основе гомоядерных химических соединений

Зависимость твердости по Моосу от C_K представлена на рис. 65. Можно видеть, что она аналогична зависимостям, представленным на рис. 62-64. При $C_K \approx 40\%$ здесь также наблюдается пик значений твердости для ряда материалов. Более того, здесь также есть исключение: это углерод (алмаз), а также бор, оба образующие немолекулярные кристаллы (полимерные тела), образованные прочными химическими, преимущественно ковалентными, связями. Причем атомные остовы бора образуют трехмерный каркас подобно атомным остовам углерода в алмазе. При этом, как считается, в кристаллах бора осуществляется особый тип ковалентной связи – многоцентровая связь с дефицитом электронов; последний признак является характерным для металлической связи. То есть, несмотря на преимущественно ковалентный характер химической связи в кристалле бора, ей присущи и свойства металлической связи. На рис. 65 максимально возможная твердость, обусловленная характеристиками химической связи, обозначена сплошной линией, а твердость, ограниченная силами межмолекулярного взаимодействия (например в сере), – пунктирной линией.

Зависимости некоторых физических свойств рассматриваемых материалов, таких как температура плавления $T_{пл}$, температура кипения $T_{кип}$, плотность ρ и теплопроводность λ от C_K представлены на рис. 66-69 соответственно. Из рис. 66-69 можно видеть, что характер приведенных на них зависимостей аналогичен тенденциям, выявленным ранее для некоторых механических свойств, обсуждавшихся выше: при $C_K \approx 40\%$ значения рассматриваемых физических величин достигают максимума. При этом также

можно говорить о том, что «разрыхление» структуры материалов с появлением межмолекулярных взаимодействий приводит к резкому снижению температур переработки материалов. Например, $T_{\text{пл}}$ серы (386 К) намного ниже $T_{\text{пл}}$ железа (1812 К). Кроме того, в случае с $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ снова можно видеть, что углерод (в виде кристаллической модификации алмаза) демонстрирует свою уникальность в виде аномально высоких (при характерной для него $C_K = 68,35\%$) значений $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$.

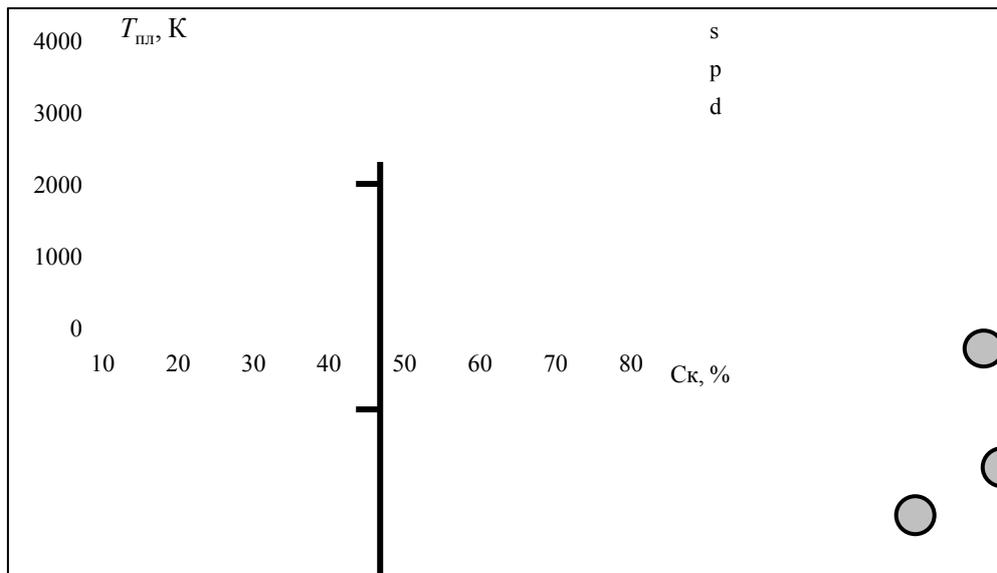


Рис. 66. Зависимость температуры плавления $T_{\text{пл}}$ от C_K материалов на основе гомоядерных химических соединений

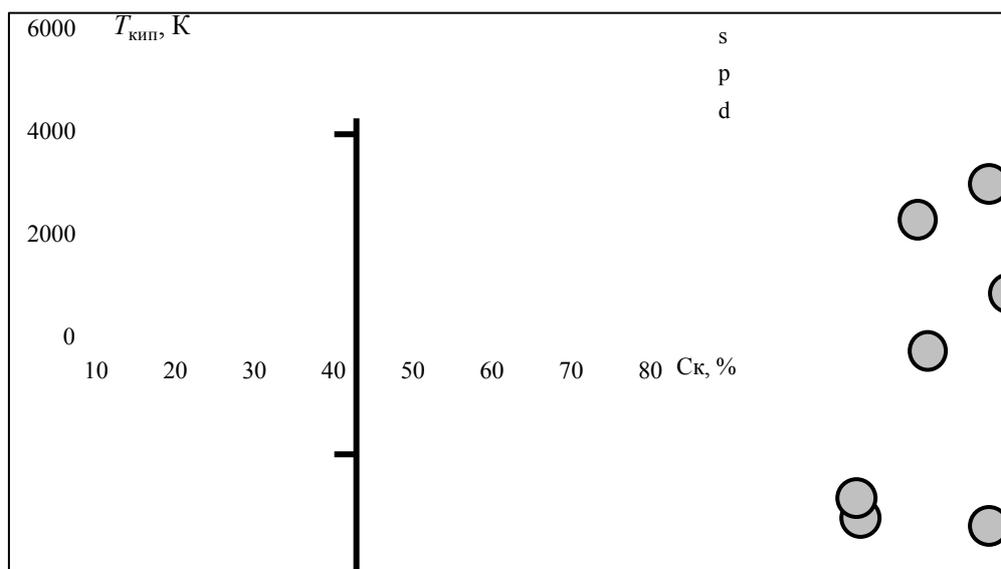


Рис. 67. Зависимость температуры кипения $T_{\text{кип}}$ от C_K материалов на основе гомоядерных химических соединений

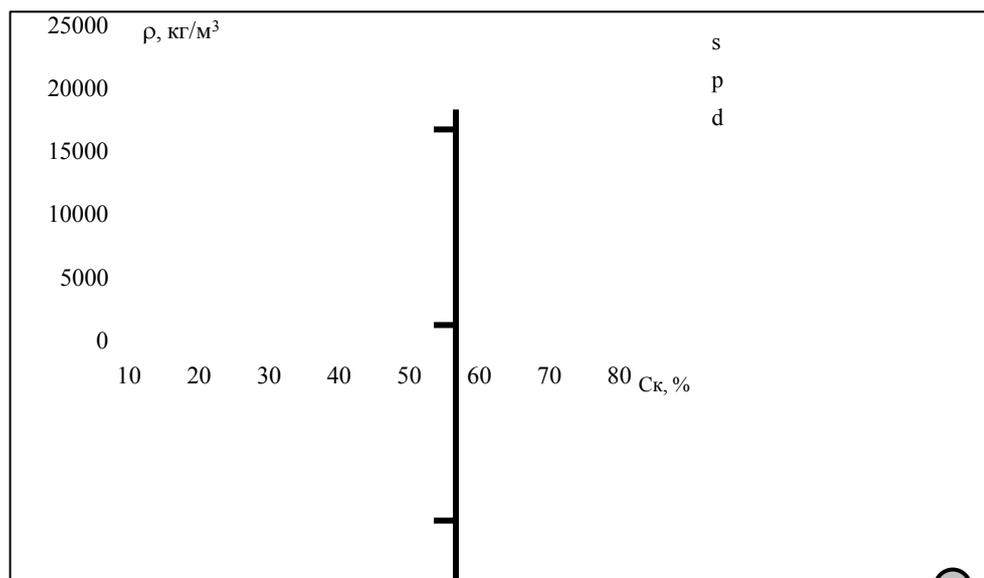


Рис. 68. Зависимость плотности ρ от C_k материалов на основе гомоядерных химических соединений

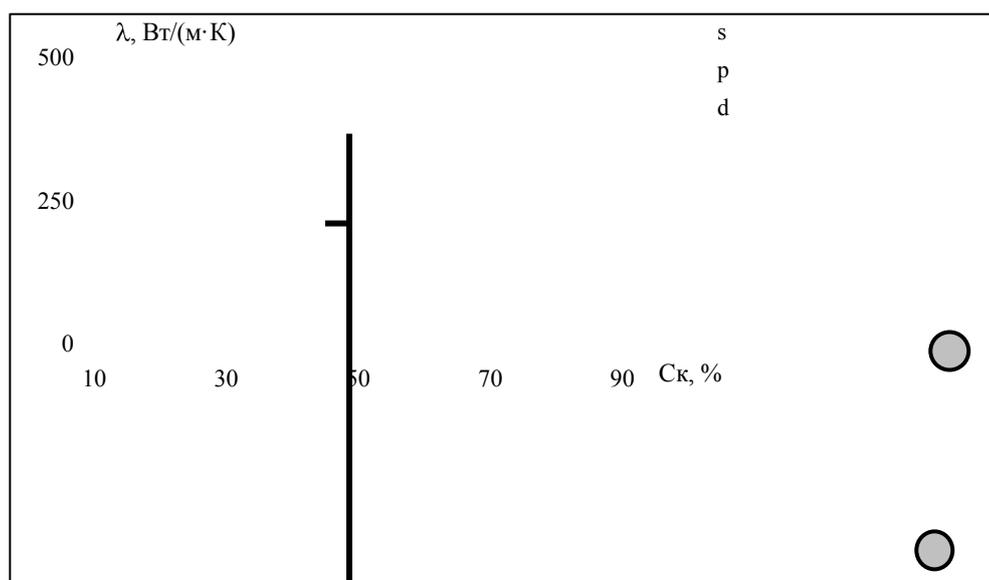


Рис. 69. Зависимость теплопроводности λ от C_k материалов на основе гомоядерных химических соединений

На рис. 70 представлена зависимость электрического сопротивления R от C_M , из которой видно, что ее можно разделить на две области, образованные соответствующими материалами. Первую область образуют металлы; для нее характерно относительно небольшое абсолютное значение градиента $\Delta R/\Delta C_M$. Вторую область образуют полупроводники и диэлектрики; данная область характеризуется бóльшим абсолютным значением градиента $\Delta R/\Delta C_M$. Условной границей между этими двумя областями можно считать значение $C_M \approx 50\%$ (и, соответственно, C_k также около 50 %).

При этом экстраполяция аппроксимирующей линии, описывающей область, образованную диэлектриками и полупроводниками, дает пересечение с аппроксимирующей линией для области металлов при значении $C_M \approx 60\%$ (т.е. $C_K \approx 40\%$) – аналогично рис. 62-69.

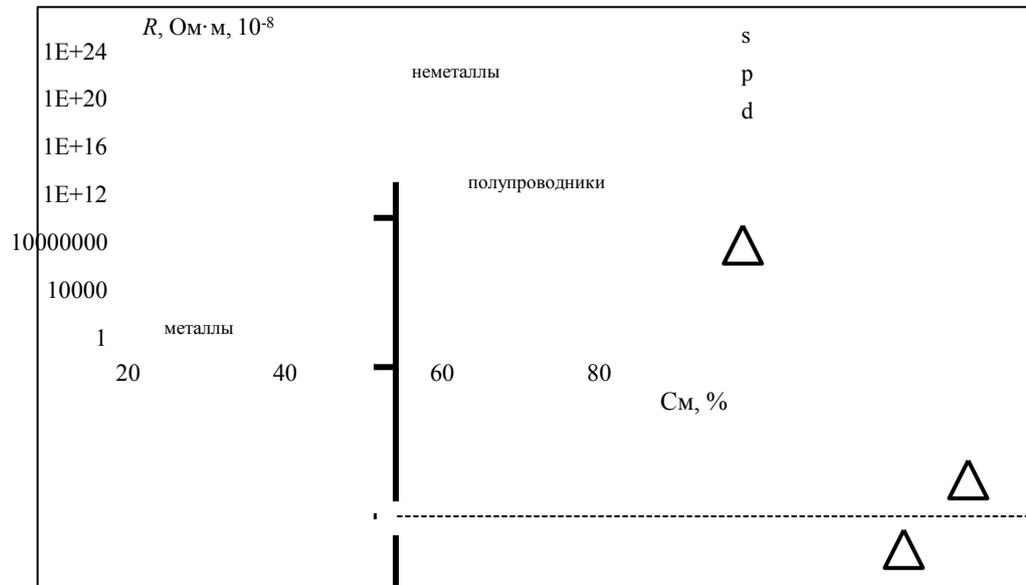


Рис. 70. Зависимость электрического сопротивления R от C_M материалов на основе гомоядерных химических соединений

В заключение рассмотрим характер изменения линейных характеристик тонкой структуры кристаллических материалов при соответствующем изменении C_K . Для этого целесообразно рассмотреть периоды идентичности a , b и c , характеризующие размеры ребер элементарной ячейки в кристаллах, образующих рассматриваемые материалы на основе гомоядерных химических соединений. Соответствующие зависимости приведены на рис. 71а-71в, из которых видно, что наименьших значений все три параметра a , b и c достигают при $C_K \approx 40\%$. То есть в целом можно говорить о том, что именно при $C_K \approx 40\%$ достигается минимальное расстояние между элементами, образующими тонкую структуру материалов на основе гомоядерных химических соединений, – ядерными остовами. Это также подтверждает высказывавшееся выше утверждение о том, что увеличение C_K (и соответствующее уменьшение C_M) приводит к росту энергии связи элементов тонкой структуры материала (поскольку более короткая связь является более прочной).

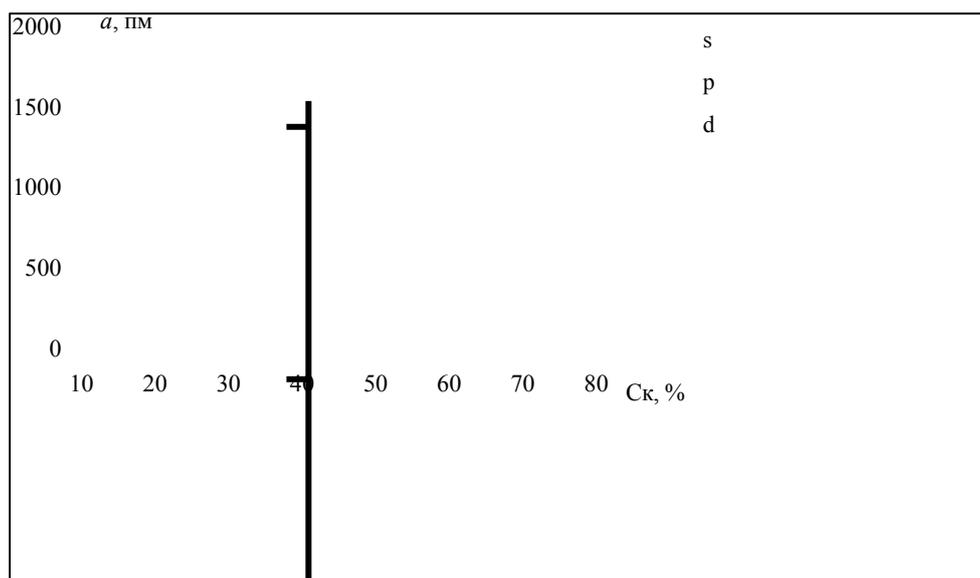


Рис. 71а. Зависимость периода идентичности a кристаллической решетки от C_k материалов на основе гомоядерных химических соединений

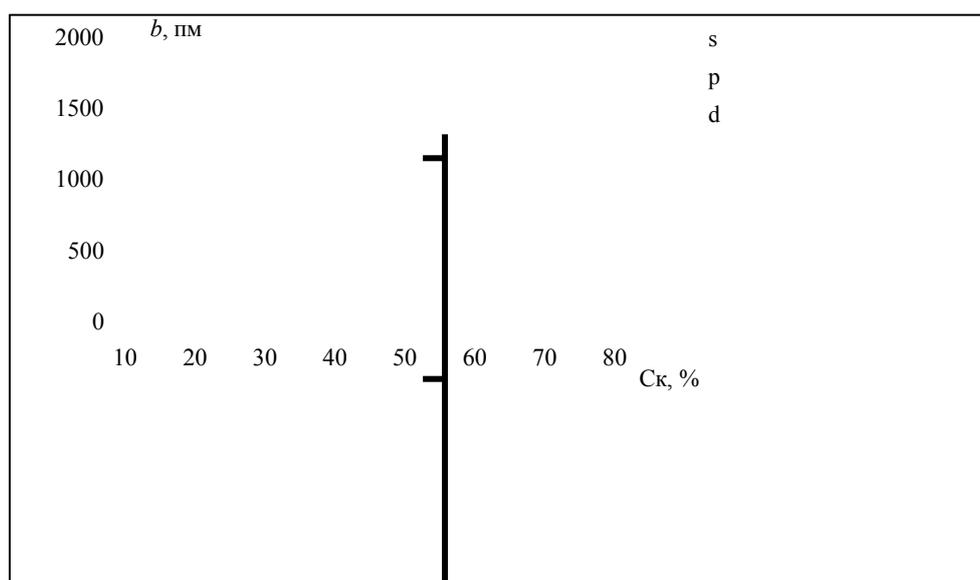


Рис. 71б. Зависимость периода идентичности b от C_k материалов на основе гомоядерных химических соединений

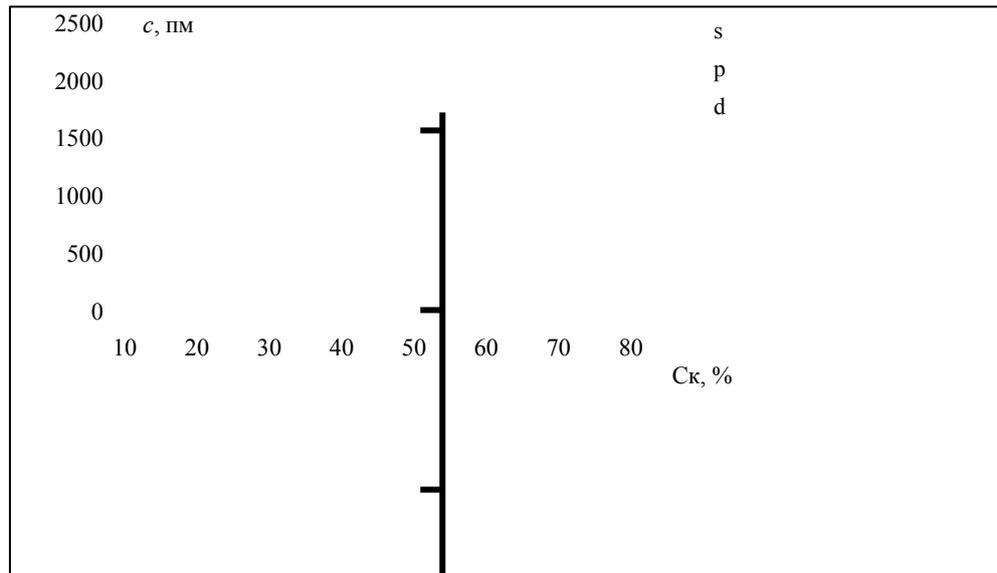


Рис. 71в. Зависимость периода идентичности c от C_k материалов на основе гомоядерных химических соединений

Но, пожалуй, главное состоит в том, что подобный характер изменения значений периодов идентичности рассматриваемых металлических и неметаллических материалов способен объяснить и прогнозировать характер изменения рассмотренных выше физических и механических характеристик. Более короткие и прочные связи, образующие тонкую структуру материалов на основе ряда переходных металлов и характеризующиеся $C_k \approx 40\%$, потенциально способны привести к более плотной упаковке атомных остовов, что в свою очередь ведет к более высоким значениям плотности материалов и их других физических и механических характеристик.

Иллюстрацией перспективности подходов, основанных на оценке влияния тонкой (электронно-ядерной) структуры различных материалов на его свойства, может служить и зависимость свойств углеродных сталей от содержания углерода и от соотношения основных фаз их составляющих, которые напрямую определяются спецификой их тонкой структуры (через соотношение C_k , C_M и C_{II}). Они приведены на рис. 72. Известно, что с увеличением содержания углерода в составе качественных конструкционных сталей растет доля фазы цементита. Это приводит к увеличению в стали как в многофазной системе, доли фазы с повышенной степенью ковалентности (и пониженной степенью металличности), т.е. материал становится более прочным и менее пластичным. Это подтверждается тем фактом, что с увеличением углерода в составе качественных конструкционных сталей (рис. 72) происходит уменьшение их относительного удлинения на разрыв (δ), увеличение таких ее характеристик, как временное сопротивление при растяжении (σ_B), условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$) и твердость по Бринеллю (НВ).

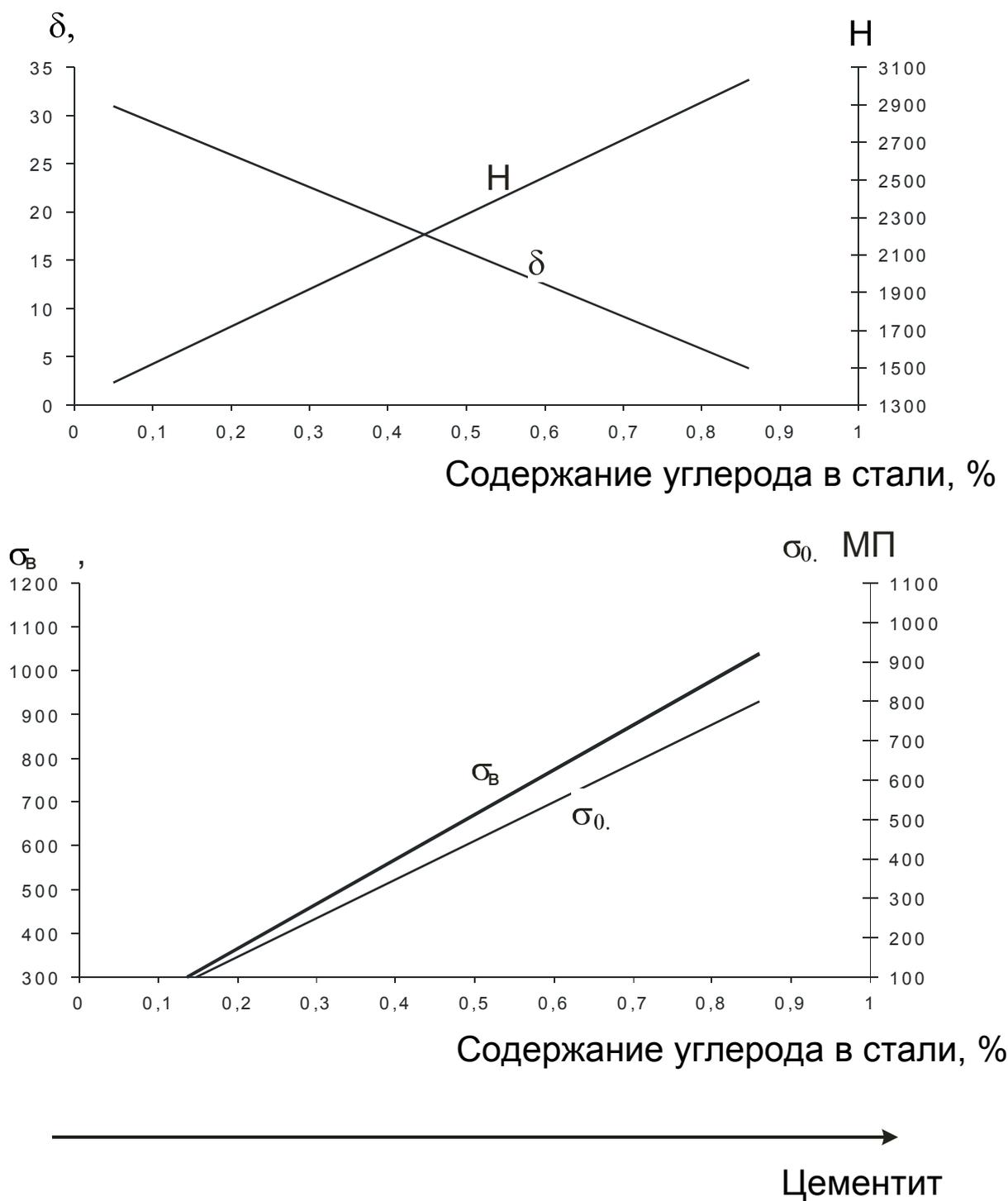


Рис. 72. Зависимость некоторых свойств углеродных сталей от содержания углерода

Следует отметить и перспективность учета влияния тонкой (электронно-ядерной) структуры различных металлических и неметаллических материалов в свете очевидного факта, что получение новых перспективных материалов (типа полупроводниковых гетероструктур, фуллеренов, нано-

материалов, сверхпроводников и т.д.) с комплексом необходимых современной промышленности конструкционных и функциональных свойств возможно именно на уровне тонкого конструирования их структуры (атомная, молекулярная и надмолекулярная сборка, супра- и наноконструирование и т.д.).

Контрольные вопросы:

1. Объясните следующие понятия: фаза, фазовое состояние, фазовый переход. Приведите примеры.
2. Приведите основные уровни структурной организации металлических и полимерных материалов. Приведите примеры.
3. Дайте характеристики кристаллического и аморфного состояний. Что такое монокристалл и поликристаллический материал?
4. Назовите основные группы кристаллов, поясните различия между ними с точки зрения характера связи между элементами, образующими их структуру. Приведите примеры.
5. Дайте характеристику структурных уровней и образующих их элементов в металлических материалах.
6. Охарактеризуйте структурные уровни и образующие их элементы в полимерных материалах.
7. Дайте определение твердого раствора и дайте характеристику его основных видов.
8. Дайте определение промежуточной фазы.
9. Приведите примеры сплавов с различными типами химической связи. Поясните на примерах, как тип химической связи влияет на свойства материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в настоящем пособии материалы свидетельствуют, что материаловедение как наука и учебная дисциплина непрерывно развивается и совершенствуется. Современное материаловедение – это уже не только металлы и материалы на их основе, это органические и неорганические полимеры (включая пластмассы и эластомеры, неорганические стекла, ситаллы, связующие, вяжущие и керамики и т.д.), композиционные материалы на основе металлов, полимеров, керамик и т.д.

Материаловедение сегодня вступило в новый этап своего развития. Он характеризуется попытками систематизации и приведения в единую систему огромного массива эмпирической информации о структуре и свойствах металлических и неметаллических материалов. Это связано с тем, что сегодня стало уже очевидно, что без ответа на вопрос о фундаментальном единстве и причинах специфических отличий структуры и свойств основных классов металлических и неметаллических материалов материаловедение никогда не выйдет на качественно новый уровень своего развития – единой и строгой естественной науки и учебной дисциплины. То есть дисциплины, характеризуемой комплексом исходных фундаментальных понятий, единой теорией строения и системой (объединяющей различные материалы), позволяющих показать специфику и отличия этой науки от других дисциплин. Развитие подобных подходов и есть формирование теоретических основ материаловедения как единой науки о металлических и неметаллических материалах.

Это позволяет, как показано в настоящем пособии, наиболее полно и точно раскрыть специфику и индивидуальность предмета материаловедения. Эффективность и результативность этих попыток определяется, по мнению авторов, правильностью ответа на вопрос о единстве природы связи элементов и специфики того уровня структурной организации материи, который является основным для получения как металлических, так и неметаллических материалов. Объективная материальная реальность окружающего нас мира свидетельствует, что именно химическое вещество и, соответственно, электронно-ядерный (тонкий или химический) уровень строения материала является общим для любого его вида. Именно поэтому в данном пособии и удалось впервые в рамках единой системы (СХСС) продемонстрировать определяющее влияние типа химической связи элементов тонкой структуры материала, на строение производных от него уровней структурной организации (микро- и нано-, мезо-, макро-) и некоторые физико-химические и такие механические характеристики, как ме-

таллов, так и неметаллов как плотность, температура плавления, электрическое сопротивление, модуль упругости, предел текучести и предел прочности, твердость и т.д.

Следует отметить и практическую перспективность учета влияния тонкой (электронно-ядерной) структуры различных металлических и неметаллических материалов на их свойства. Очевидно, что получение новых перспективных материалов (типа полупроводниковых гетероструктур, фуллеренов, наноматериалов, сверхпроводников и т.д.) с комплексом заданных и необходимых современной промышленности свойств, для обеспечения соответствующих конструкционных и функциональных характеристик изделий, возможно именно на уровне тонкого конструирования их структуры (атомная, молекулярная и надмолекулярная сборка, супра- и наноконструирование и т.д.), что уже невозможно без развития и понимания фундаментальных теоретических основ этой науки. Это связано с тем, что возможность получения материалов нового поколения без развития новых научных подходов практически исчерпала себя. И следовательно, своевременное совершенствование теоретических основ материаловедения как единой науки о металлических и неметаллических материалах является крайне актуальной и перспективной современной задачей этой науки и учебной дисциплины.

СПИСОК ОСНОВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975.- 472 с.
2. материаловедение. Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др. М.: Машиностроение. 2002.- 648с.
3. Лахтин Ю.М. Леонтьева Б.Н. материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. - 528с.
4. материаловедение и технология металлов Учебник для студентов вузов машиностроительных специальностей /Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин и др.; Под ред. Г.П. Фетисова. – М.: Высш. школа, 2002. –638 с.
5. Сироткин О.С. Введение в материаловедение (Начала общего материаловедения), Казань, КГЭУ, 2002,184с; 2-е изд., доп.- 2004, 212с. (учебные пособия с грифом УМО Министерства образования РФ)
6. Колесов С.Н., Колесов И.С. материаловедение и технология конструкционных материалов. М.: Высшая школа, 2004. - 519 с
7. Научные основы материаловедения Учебник для Вузов / Б.Н. Арзамасов, А.И. Крашенинников, Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштадт. М. Изд-во МГТУ им. Н.Э Баумана, 1994.- 366с
8. Физическое металловедение Атомное строение металлов и сплавов вып.1 под ред. Р. Кана пер. с англ. Под ред. д.т.н., Н.Т. Чеботарева. Изд-во Мир. Москва, 1967, 336 с.
9. Сироткин О.С. Начала единой химии. Казань: Изд. АН РТ «Фэн», 2003, 252 с.
10. Агеев Н.В. Природа химической связи в металлических сплавах. М.: -Л.: Изд. АН СССР, 1947.
11. Шусторович Е.М. Природа химической связи. М.: Изд-во АН СССР, 1963, 136 с.
12. Паулинг Л. Природа химической связи. – М.: Госхимиздат, 1947 – 462 с.
13. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988 – 296 с.
14. Сироткин О.С. Единство и различие химических связей и соединений. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 1997, т. 40, в. 5, с. 13-16.
15. Тазетдинов Р.Г. Физико-химические основы технологии конструкционных материалов в производстве летательных аппаратов: Учебные пособия под ред Фетисова Г.П. .м. Изд-во МАИ, 2004. – 440с.

16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров, М.: Химия, 1978, 544 с.
17. Третьяков Ю.Д., Климонский С.О., Лукашин А.В. Ведущие направления по созданию функциональных материалов (итоги осеннего съезда американского общества материаловедов – MRS – 2000 Fall Meeting) // Неорганические материалы, 2001, т. 37, №7, с. 893 – 896
18. Сироткин О.С. Уровни строения вещества. Вестник Казанского технол. ун.-та, 1998, № 2, с. 6-15.
19. Сироткин О.С. Уровни строения вещества. Вестник Казанского технол. ун.-та, 1998, № 2, с. 6-15.
20. Сироткин О.С. Система химических соединений (фундаментальные основы современной химии и единой теории строения химических веществ) // Вестник Казанского технологического университета. 2000, №1-2, с. 190-198.
21. Сироткин О.С. Неорганические полимерные вещества и материалы (Безуглеродные макромолекулы и полимеры). Казань: КГЭУ, 2002, 288 с.
22. Трубочёва А.М., Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Тип химической связи и его влияние на электропроводящие свойства материалов на основе некоторых биядерных соединений. // Изв. ВУЗов. Проблемы энергетики. 2005, № 3-4. с.105-109.
23. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубочёва А.М., Шibaев П.Б., Макарина С.Н. Современное материаловедение. Программа, методические указания и контрольные задания для студентов-заочников Казань, КГЭУ, 2004, 40с.
24. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубочёва А.М. О необходимости и варианте учета металлической компоненты в гетероядерных связях // Журнал неорганической химии, 2005 т. №1 с. 71 - 75
25. MatWeb (Material Property Data), Automation Creations, Inc., Blacksburg, Virginia, USA, <http://www.matweb.com>.
26. Тушинский Л.И. Структурная теория конструктивной прочности материалов. - Новосибирск: НГТУ, 2004, 400с.
27. Сироткин Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах). Казань: КГЭУ. Казань, 2006, 240 с.
28. Матюнин В.М. Металловедение в теплоэнергетике: учебное пособие для вузов / В.М. Матюнин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008. – 328с.: ил.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сироткин О.С. Химия на пороге XXI века (О месте химии в современном мире, индивидуальности и единстве её фундаментальных начал). Казань: изд-во КГТУ (КХТИ), 1998, 120 с.
2. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978, 686 с.
3. Кузнецов В.И. Эволюция представлений об основных законах химии. М.: Наука, 1967, 310 с.
4. Соловьев Ю.И., Курашев В.И. Химия на перекрестке наук. М.: Наука, 1989, 192 с.
5. Кузнецов В.И., Идлис Г.М., Гутина В.Н. Естествознание. М.: Агар, 1996, 383 с.
6. Рузавин Г.И. Концепции современного естествознания. М.: Культура и спорт, ЮНИТИ, 1997, 287 с.
7. Горелов А.А. *Концепции современного естествознания. М.: Центр, 1997, 208 с.*
8. Легасов В.А. Проблемы развития химии: прорыв в будущее. М.: Знание, 1987/1, 32с.
9. Сироткин О.С., Сироткин Р.О. О концепции химического образования. // Высшее образование в России. 2001, №6, с.137-139.
10. Бузник В.М. Роль химии в устойчивом развитии общества. Хабаровск: Дальнаука, 1999. 30 с.
11. Лукашев К.И. Химия Земли (Геохимия земной коры). М.: Знание, 1962, 32 с.
12. Сироткин О.С., Основы полимерообразования: Учеб. пособие, КГТУ (КХТИ), Казань, 1995, 92 с.
13. Сироткин О.С. Роль химии и материаловедения в энергетике, жизнеобеспечении общества и проблемы фундаментализации университетского образования в этих направлениях. Мат.-лы докладов Российского национального симпозиума по энергетике. Казань:КГЭУ, 2001, т.5, с.117-120.
14. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997, 527с.
15. Сироткин О.С., Сироткин Р.О.. Теоретические основы химии (индивидуальность и единство) Учеб. Пособие Казань: КГЭУ, 2004
16. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войткун Ф. МВ, Учебник для ВУ-Зов, Изд-е 2-е, перераб и доп. СПб ХИМИЗДАТ, 2002, 696 с.
17. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубочёва А.М. О необходимости и варианте учета металлической компоненты в гетероядерных связях // Журнал неорганической химии, 2005 т. №1 с. 71 - 75

18. Сироткин О.С., Трубачёва А.М., Сироткин Р.О. О соотношении трех компонент химического гетероядерного взаимодействия некоторых интерметаллидов. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология 2005, т.48, вып. 5, стр. 14 - 16
19. Николаев А.Ф. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах. Л.: ЛТИ, 1986. 56 с.
20. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы, М.: Мир, 1989, 375 с.
21. Сироткин О.С. Неорганические полимерные вещества и материалы (Безуглеродные макромолекулы и полимеры). Казань: КГЭУ, 2002, 288 с.
22. Сироткин О.С., Трубачёва А.М. О влиянии степени металличности на характеристики связи и свойства некоторых интерметаллических соединений // Сб. ст. «Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ) – 2004». Волгоград 20-23 сентября Т.II. с. 206 – 207.
23. Трубачева А.М., Сироткин О.С. О соотношении компонент связи в проводниках, полупроводниках и диэлектрических материалах. //Успехи современного естествознания, 2005, №3. с. 50-51.
24. Сироткин О.С., Трубачева А.М., Сироткин Р.О. Типы химической связи в проводниках, полупроводниках и диэлектрических материалах. // Методология и практика образования в свете развития знаний о природе и обществе. – Казань: КГПУ, 2005, с. 351 – 356.
25. Сироткин О.С. Сироткин Р.О., Трубачева А.М., Сахабиева Э.В., Лаптев С.А., Герасимов В.В., Медведева Г.А. Материаловедение. Технология конструкционных материалов Методические указания к практическим работам по курсу «Материаловедение. Технология конструкционных материалов». Казань: КГЭУ, 2004, 64с.
26. Большая Советская Энциклопедия, под ред. А.М. Прохорова 3-е издание. т. 1-30, М. Сов. Энцикл., 1969-1978.
27. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов 4-е издание – М.: Химия, 2000, 592
28. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. Учебник. – М. Изд-во НЦ ЭНАС, 2001, 416 с.
29. Storks K.H. J. Am. Chem. Soc., (1938), 60, 1753.
30. Yundt A.P. Tappi, (1951), 34, 89.
31. Schlesinger W. and Leeper H.M. J. Polym. Sci., (1953), 11, 203.
32. Keller A. and Waring J.R.S., J. Polym. Sci., (1955), 17, 447.
33. Keller A., Phil. Mag., (1957), 2, 1171.
34. Elias H.-G., Macromolecules. Synthesis, Materials and Technology, V.2, Plenum Press, New York and London, 1984.
35. Ягфаров М.Ш., О природе вторичной кристаллизации в полимерах, Высокмолекулярные соединения А, 1988, т. 30, № 1, с. 79-85.

36. Peterlin A. The structure and Properties of Oriented Polymers, (ed. Ward I.M.), Applied Science, London, 1975.
37. Bassett D.C. Principles of Polymer Morphology, Cambridge University Press, 1981.
38. Geil P.H., In: Doremus R.H., Roberts B.W., Turnbull D. (Eds.), Growth and Perfection of Crystals, Wiley, New York, 1958, pp. 579-585.
39. Hess K. and Pichlmayr H., Ann. Chem., (1926), 450, 29.
40. Bunn C.W. and Alcock T.C., Trans. Faraday Soc., (1945), 41, 317.
41. Sirotkin R.O. The Effect of Morphology on the Yield Behaviour of Solution Crystallised Polyethylenes, PhD Thesis, University of North London, London, 2001, 217 pp.
42. Стеклообразное состояние / под ред. Евстропьева К.И., Кондратьева Ю.Н., Лебедева А.А. М.-Л.: Наука, 1965, 440 с.
43. Elias H.-G., Macromolecules. Synthesis, Materials and Technology, v.2, Plenum Press, New York and London, 1984.
44. Джейл Ф.Х., Полимерные монокристаллы, Л.: Химия, 1968, 552 с.
45. Young R.J., Introduction to Polymers, Chapman and Hall, London and New York, 1981.
46. Bowden P.V. and Young R.J., J. Mater. Sci., (1974), 9, 2034.
47. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Шибяев П.Б. Влияние характера химической связи на уровень физического межмолекулярного взаимодействия в рамках единой системы знаний о природе // Сб. научных трудов регион. научн.-практич. конф. «Методология и практика химического образования в свете развития знаний о природе и обществе», Казань: КГПУ, 2005, с. 332-336.
48. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Самсонова Г.В., М.: Металлургия, 1976, т. 1 – 600 с., т. 2 – 384 с.
49. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993, 256 с.
50. Ибатуллин Б.Л. Специальные материалы теплоэнергетических установок Казань: Таткнигоиздат, 1998, 260 с.
51. Трубачева А.М. Металличность в гетероядерном взаимодействии элементов тонкой структуры материалов на основе бинарных соединений и их свойства. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Казань: КГЭУ, 2005, 226 с.

**СИРОТКИН
ОЛЕГ СЕМЕНОВИЧ**



доктор технических наук (1993), профессор (1994), с 2008 года действительный член Российской академии естествознания (РАЕ). В 1972 году закончил Казанский химико-технологический институт (сегодня технологический университет), а с 2001 года организатор и заведующий кафедрой материаловедения и технологии материалов в Казанском государственном энергетическом университете.

Основатель научной школы «Школа интегрально-дифференциального совершенствования теории и практики единой химии (включая органические и неорганические соединения и полимеры), унитарного материаловедения и естествознания в целом». В рамках ее развития защищены 1 докторская диссертация и более 10 кандидатских. Он автор и соавтор более 400 научных и методических работ, включая 5 монографий, 10 учебных пособий и 40 авт. свидетельств и патентов на изобретения СССР и РФ.

К наиболее значимым научным результатам автора следует отнести создание и развитие: **научного направления по безуглеродным (неорганическим) высокомолекулярным соединениям со связями Э-О и полимерам на их основе (1992); теории единой (унитарной) химии (2003), включая разработку единой (для трех ее разновидностей) модели химической связи и Системы химических связей и соединений (СХСС) как альтернативы Периодической системе физических соединений элементарных частиц – атомов (1992); единой материалистической Системы Мироздания (1998-2003); базисных инноваций, раскрывающих единство природы и специфику структуры и свойств металлических и неметаллических материалов, как основы современного материаловедения.**

Мастер спорта СССР по спортивной акробатике (1973), Заслуженный деятель науки и образования РАЕ (2007) и Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации (2008).

**СИРОТКИН
РОСТИСЛАВ ОЛЕГОВИЧ**

окончил с отличием школу технологии полимеров Университета Северного Лондона (1996) и кафедру технологии пластических масс Казанского государственного технологического университета (1997). Во время обучения неоднократно становился именованным стипендиатом (стипендии Арбузова (1992) и Президента РФ (1993-1996 гг.)).

Преподавал технологию полимерных материалов в Университете Северного Лондона (1997-2001), в 2002-2003 гг. работал проректором по международным связям Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Окончил докторантуру, в настоящее время доцент КГЭУ.

Доктор философии (в области науки о полимерах, 2001), кандидат химических наук (2003). Автор более 100 научных и научно-методических работ в области химии и материаловедения (включая 1 монографию, 3 учебных пособия и 5 изобретений). Подготовил 1 кандидата наук.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

**Сироткин Олег Семенович,
Сироткин Ростислав Олегович**

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Учебное пособие

Кафедра материаловедения КГЭУ

Редактор издательского отдела *К.В. Аришинова*
Компьютерная верстка *Л.Э. Адылова*

Подписано в печать

Формат 60 × 84/16. Гарнитура «Times». Бумага ВХИ. Вид печати РОМ.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж экз. Заказ

Издательство КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51
Типография КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51

